This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Analyt. Chem.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received July, 1889

Accessions No. 39218 Shelf No.

CHEMISCH-
TECHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN
ZUR
BEAUFSICHTIGUNG
DES
CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

ERSTER BAND.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

CHEMISCH-
TECHNISCHE ANALYSE

HANDBUCH
DER
ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN
ZUR
BEAUFSICHTIGUNG
DES
CHEMISCHEN GROSSBETRIEBES UND ZUM UNTERRICHTE.

Unter Mitwirkung
von

L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt,
C. Engler, C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, A. Ledebur, M. Liebig,
C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewsky,
B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel,
P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold,

herausgegeben
von

Dr. JUL. POST,
Professor an der technischen Hochschule zu Hannover.

ZWEITE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1888 — 1889.

Alle Rechte vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNISS DES ERSTEN BANDES.

Erste Gruppe.

Wasser und Wärme.

I. Untersuchung des Wassers (für gewerbliche Zwecke).

Seite

Uebersicht 3
Bestandtheile 3
Die Untersuchung selbst 4
Probenahme 4
Qualitative Prüfung 4
Schwefelsäure 4
Chlor 5
Salpetrigsäure 5
Salpetersäure 5
Ammoniak 5
Calcium- und Magnesiumsalze 6
Eisen 6
Quantitative Untersuchung 6
Fester Rückstand 6
Chlor 6
a) Gewichtsanalytisch 7
b) Titrimetrisch 7
Salpetrigsäure 7
a) Methode von Trommsdorff 7
b) Methode von Feldhausen-Tiemann 8
Salpetersäure 8
a) Methode Marx-Trommsdorff 8
b) Methode Schulze 10
Schwefelsäure 12
a) Gewichtsanalytisch 12
b) Maassanalytisch (Wildenstein) 12
Ammoniak. Methode Frankland und Armstrong 13
Eisen, Calcium, Magnesium 14

Seite
Eisen 14
Calcium 14
Magnesium 15
Härtebestimmung 15
Methode von Clark 15
(Tabelle von Faisst und Knauss) 17
Methode von Hehner 18
Organische Stoffe 18
Methode Kubel 19
Mikroskopische Prüfung 20
Grenzwerthe bezüglich der Verwendung des Wassers 21

II. Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

Uebersicht 23
Die Untersuchung selbst 24
Vorbereitende Handhabungen 24
Probenahme 24
Steinkohlen 24
Koks 25
Zerkleinerung 25
Bestimmung des specifischen Gewichts 26
Bestimmung der Feuchtigkeit, der Hygroskopicität und des Imbibitionsvermögens 26
Steinkohlen 26
Braunkohlen 26
Torf 26
Koks 27
Bestimmung der Asche 28
Torf 28
Braunkohlen 28
Steinkohlen 28
Koks 29
Analyse der Asche 30
Bestimmung des Schwefels. Methode von Sauer 32
Methode von Eschka 32
Bestimmung des Phosphors 33
Bestimmmung der Koksausbeute (Verkokungsprobe) 34
Classification der Steinkohlen nach der Koksausbeute . . 36
Classification der Steinkohlen nach der Beschaffenheit der Verkokungsrückstände 36
Beurtheilung der Verwendbarkeit der Kohle nach der Verkokungsprobe 37
(Verkokungsprobe bei nicht zur Kokserzeugung dienenden Brennstoffen) 38
Bestimmung der Ammoniakausbeute 39
Bestimmung der Theerausbeute 40
Elementaranalyse 41
a) Ausführung 41
b) Darstellung der Resultate 45
c) Schlüsse aus dem Resultat 45

III. Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

Seite
Berechnung aus der Elementaranalyse 49
Directe Bestimmung der durch Verbrennung eines Stoffes erzeugten Wärme 51
Calorimeter von Rumford 51
Calorimeter von Stohmann 52
Versuche am Dampfkessel 53
Calorimeter von Bolley 54

IV. Pyrometrische Bestimmungen.

Uebersicht 57
Die Untersuchung selbst 60
Das Quecksilberthermometer zur Messung hoher Temperaturen 60
Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen 65
Calorimetrische Bestimmungen 68
Calorimeter von Weinhold 69
Calorimeter von Fischer 76
Das elektrische Widerstandspyrometer von William Siemens 76
Tabellen 82
Tabelle I. Zur Berechnung der von der Eisenmasse abgegebenen Wärmemenge auf 1 kg Eisen 82
Tabelle II. Wärmemengen zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0^0 auf T^0 C. 94

V. Generator- und Rauchgase.

Uebersicht 97
Die Untersuchung selbst 97
Probenahme 97
Saugrohre 97
Sammelröhren 99
Saugvorrichtungen 99
Bestimmung der einzelnen Bestandtheile 102
Feuchtigkeit und Russ 102
Wasserstoff 102
Methan 104
Kohlendioxyd 104
Sauerstoff 104
Kohlenoxyd 105
Schwere Kohlenwasserstoffe 108
Apparate zur Untersuchung 109
Apparat von Orsat 109
„ „ Orsat-Lunge 113
Bunte'sche Gasbürette 115

Seite

Hempel's Apparate 118
Abgeänderte Winkler'sche Bürette 120
Einfache Absorptionspipette 122
Tubulirte einfache Absorptionspipette 123
Zusammengesetzte Absorptionspipette 125
Verbrennungspipette 126
Explosionspipette 127
Anwendung der Apparate zur Bestimmung von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan 128
Messung der Zugstärke 132

Zweite Gruppe.

Industrie der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Fette.

VI. Leuchtgas.

Uebersicht 135
Rohstoff 135
Steinkohle 135
Uebersicht 135
Feuchtigkeit 136
Kohlenstoff und Wasserstoff 136
Stickstoff 137
a) Methode Varrentrapp-Will 137
b) Methode Kjeldahl 137
Schwefel 139
a) Gesammtschwefel 139
α) Methode Eschka (Fresenius, Muck, Nakamura) 139
β) Methode Sauer 140
b) Nicht vergasbarer Schwefel 141
Gesammtaschenmenge (und Aschenbestimmung im Koks) . . . 141
Vergasbare Bestandtheile und Koksausbeute nach Muck 142
Betrieb 142
Ofenbetrieb 142
Temperatur 143
Rohgas 143
Ammoniak 143
Apparat von Tieftrunk 144
Controle der Scrubberthätigkeit nach Tieftrunk 147
„ „ „ „ Knublauch 149
Kohlendioxyd 151
Apparat von Rüdorff 151
„ „ Cl. Winkler 152
Schwefelwasserstoff 154
Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd nach Fresenius . . . 156
Theer, Methode von Tieftrunk 158
Frische Reinigungsmasse 160
Uebersicht 160
Feuchtigkeit 160
Hydratwasser und organische Substanz 160

Seite

a) Ermittelung aus dem Glühverlust 160
b) Ermittelung aus der Elementaranalyse 161
c) Prüfung auf Humussäure nach Fresenius 161
Eisenoxyd und Eisenoxydul 162
Absorptionsfähigkeit (der Eisenerze) für Schwefelwasserstoff . 162
Regenerirte Reinigungsmasse 163
Uebersicht 163
Feuchtigkeit 164
Schwefel 164
Glührückstand 165
Gesammteisengehalt 166
Cyan 166
Ammoniumsulfat und -Rhodanid 167
Ammoniak 167
Hydratwasser und organische Substanz 168
Kalk als Reinigungsmasse 169
Gas- oder Ammoniakwasser 169
Uebersicht 169
Gesammtammoniak 169
a) Bestimmung durch Destillation 169
b) Bestimmung mittelst Azotometer 169
Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases 173
— Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff 174
c) Bestimmung nach Knublauch 176
Flüchtiges Ammoniak 177
Fixes Ammoniak 177
Kohlendioxyd 177
Schwefelwasserstoff 178
Gesammtschwefel 178
Koks 142
Erzeugniss. Leuchtgas (Strassengas) 179
I. Hauptbestandtheile (Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Stickstoff) 179
Trennung von Methan, Wasserstoff und Stickstoff nach Hempel 181
Trennung von Wasserstoff und Methan nach Drehschmidt . . . 182
II. Verunreinigende Bestandtheile 183
Schwefelverbindungen 183
α) Schwefelkohlenstoff 183
β) Schwefelwasserstoff 184
γ) Gesammtschwefel 184
I. Nach Valentin-Tieftrunk 185
II. Nach den „Gas-Referees“ 188
III. Nach Letheby 190
IV. Nach Evans 191
V. Nach Drehschmidt 192
VI. Nach Fairley 195
VII. Nach Vernon-Harcourt 195
Ammoniak 197
Cyan 198
Kohlendioxyd 198
III. Leuchtkraft (Photometrie) 199
Lichteinheit oder Normalflamme 199
Englische Wallrath- oder Spermacetikerze 200

Seite
Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner . . . 202
Münchener Stearinkerze 203
Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck 203
Carcel-Lampe 206
Harcourt's Pentanflamme 207
Methven's Normallicht 207
Photorheometer von Giroud 208
Vergleichung der verschiedenen Normalflammen 210
Brenner 211
Sugg's London Argand Nr. 1 211
Berliner Normalbrenner 213
Photometer 213
Bunsen's Photometer 213
Foucault's Photometer 221
Weber's Photometer 225
α) Bestimmung der Intensität einer Flamme 227
β) Bestimmung des diffusen Lichtes 229
Betriebsphotometer 233
1) Jetphotometer von Lowe 234
2) Sugg'sches Photometer 235
3) Gasprüfer von Giroud 235
Specifisches Gewicht 239
Nach Bunsen-Schilling 239
Nach Lux 240

VII. Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

1) Paraffin und Braunkohlentheeröle (Solaröl, Photogen u. s. w.) 241
Uebersicht 241
Rohstoff 242
Schweelkohle 242
Wassergehalt 242
Werth zu Schweelzwecken im Allgemeinen 242
Schweelversuche 243
Beinschwarz und Entfärbungspulver oder Schwärze . 245
Wassergehalt 245
Kohlenstoffgehalt 245
Entfärbende Wirkung 246
Färbende Beimischungen 246
Absatzschnelligkeit 247
Englische Schwefelsäure 247
Aetznatron 247
Stearin 247
Petroleum 247
Betrieb 247
Theer 247
Schmelzpunkt 248
Specifisches Gewicht 248
Fractionirte Destillation 248

Seite
Oele 250
Erstarrungspunkt 250
Kreosotgehalt 250
Specifisches Gewicht 251
Kohlenrückstände 252
Erzeugniss. Paraffin 252
Aeussere Merkmale 253
Schmelzpunkt 253
Methode des Vereins für Mineralöl-Industrie 253
Englische Methode 255
Oele 256
Erstarrungspunkt 256
Grude 256
2) Ozokerit und Ceresin 256
Uebersicht 256
Rohstoff. Ozokerit (Erdwachs) 257
Schmelzpunkt 257
Reinheit 257
Wasser 257
Petroleumrückstände 258
Bollankawachs 258
Erdige Theile 258
Asphaltartige Theile 258
Ausbeute 258
Schwärze 259
Rauchende Schwefelsäure, Aetznatron 259
Betrieb 259
Erzeugniss. Ceresin 259
Uebersicht 259
Schmelzpunkt 260
Pohl's Methode 260
Kletzinsky's Methode 260
Verfälschungen 261
Kohlungsrückstände 262
3) Petroleum 262
Uebersicht 262
Rohstoff. Rohpetroleum 264
Specifisches Gewicht 264
Fractionirte Destillation 265
Nach dem Siedepunkt der Fractionen 265
Eigenschaften der Fractionen 266
Paraffingehalt 270
Betrieb 270
Erzeugniss. Uebersicht 272
Brennöl 272
Farbe 272
Colorimeter 272
Geruch 274
Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure 274
Säuregehalt 274
Specifisches Gewicht 274
Destillationsprobe 275
nach Beilstein 276
nach Engler 277

Seite

Feuergefährlichkeit, Uebersicht 278
Entflammungspunkt 281
Apparat von Salleron und Urbain 281
Apparat von Tagliabue 285
Apparat von Saybolt-Tester 288
Apparat von Abel 289
Umrechnungstabelle 293
Engler's Modification von Parrish's Apparat 294
Bernstein's Petroleumprüfer 296
O. Braun's Petroleumprüfer 297
Apparat von Engler 298
Heumann's Apparat 301
Victor Meyer's Methode 302
Haass' Apparat 303
Apparate von Stoddard, Liebermann, Beilstein 305
Leuchtkraft 306
Raschheit des Aufsteigens im Docht 308
Viscosität 308
Petroleumäther, Cymogen, Gasolin, Neolin, Rhigolen, Benzin u. s. w. 308
Unterscheidung von Petroleumbenzin und Steinkohlentheerbenzin 309
Destillationsrückstände 309

4) Schmiermittel 310
Uebersicht, Farbe, Transparenz, Geruch, Fluorescenz 310
Specifisches Gewicht, Kältebeständigkeit, Entflammungspunkt 311
Entzündungspunkt 312
Gehalt an leichtflüchtigen Oelen 312
Gehalt an Destillationsrückstand 312
Gehalt an Paraffin, Harz, Harzöl 313
Methode von Valenta 313
Methode (Aceton) von Demski und Morawski 315
Unterscheidung mineralischer Schmieröle verschiedener Abstammung 316
Säuregehalt 318
Gehalt an Kreosot, Carbolsäure und Verwandtem . 318
Gehalt an fetten Oelen und Fetten 319
Lux' Reaction 319
Quantitative Bestimmung 319
Zähflüssigkeit (Viscosität) 320
Fischer's Viscosimeter 321
Lamansky's Viscosimeter 322
Engler's Viscosimeter 322
Lepenau's Leptometer 325
Stahl's Viscosimeter 326
Beständigkeit 327
Albrecht's Apparat 328
Reibungswiderstand (Schmierfähigkeit) 329
Mac Naught's Apparat 330
Duske's Apparat 331
Bailey's Pendelapparat 332
Crossley's Dynamometer 332

Seite
Waltjen's Reibungswage 332
Apparat von Deprez und Napoli 332
Reibungswage von Sayol und Petit 334
Ingram und Stapfer's Apparat 336
Thurston-Henderson's Oelprobirmaschine 338
Lux' Modification 340
R. Jähn's Oelprobirmaschine 341
Apparat der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn 343
Apparat von Grossmann u. A. 347
Lamansky's Versuche 347
Beurtheilung der Prüfungsverfahren 348

VIII. Fette, Stearin, Glycerin, Seife, fetthaltige Schmiermittel, ätherische Oele.

1) Allgemeines 351
2) Gewinnung und Reinigung der Fette 351
Rohstoff (fetthaltige Producte des Thier- und Pflanzenreichs) 351
Betrieb und Erzeugniss 351
Fettgehalt der Oelsamen 352
Vohl's Oleometer 352
Fette und fette Oele 353
Organoleptische Methoden 354
Prüfung durch den Geruchssinn 354
Physikalische Methoden 354
Specifisches Gewicht 354
Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt 355
Verhalten gegen Eisessig (Valenta's Methode) 357
Prüfung mittelst elektrischen Leitungsvermögens 357
Chemische Methoden 357
Verseifungsmethode 358
Jodadditionsmethode (Hübl) 360
Elaïdinprobe 362
Schwefelsäureprobe 363
Verfahren von Mailho 363
Verfahren von Schneider 363
Verfahren von Calvert und Chateau 364
Verunreinigungen 365
(Wasser, Sand, Schwefelsäure, Alkalicarbonat, Alaun, Blei, Schwefelkohlenstoff, Harzöle, Mineralöle.)
Verfälschungen 368
Rüböl 368
Olivenöl 368
Leinöl 370
Thran 370
Palmöl 370
Talg 370
Wachs 371
3) Stearin 374
Rohstoff (Fett, Glycerin, Schwefelsäure, Kalk) 374
Fette 374

Seite

Glyceringehalt . . . 374
Verfahren von Zulkowsky . . . 374
Verfahren von Fox (Benedict u. Zsigmondi, Allen u. Belcher) 375
Betrieb . . . 377
Verseifungsprocess . . . 377
Hausmann's Verfahren . . . 377
Erzeugniss . . . 377
Stearin . . . 377
Oleïn . . . 378
Glycerin . . . 378
4) Glycerin . . . 379
Uebersicht . . . 379
Erzeugniss . . . 379
5) Seife . . . 379
Uebersicht . . . 379
Erzeugniss . . . 381
Seifen . . . 381
Wassergehalt . . . 381
Fettsäuregehalt . . . 382
Gehalt an unverseiftem Fett . . . 382
Harzgehalt . . . 383
Verfahren von Gladding (Grittner und Szilasi) . . . 383
Alkaligehalt . . . 384
Art und Menge des gebundenen Alkalis . . . 384
Freies Alkali . . . 385
Glyceringehalt . . . 385
Fremde Beimengungen . . . 385
6) Fetthaltige Schmiermittel . . . 386
Neutralität . . . 386
Verfahren von Wiederhold . . . 387
Verfahren von Allaire . . . 387
Verfahren von Burstyn . . . 387
Verfahren von Merz . . . 387
7) Aetherische Oele . . . 388
Uebersicht . . . 388
Rohstoff . . . 389
Erzeugniss . . . 389
Geruch und Geschmack . . . 389
Verfälschungen . . . 389
Verfälschungen mit fettem Oel . . . 389
Verfälschungen mit Weingeist . . . 390
Dragendorff's Verfahren . . . 390
Hager's Tanninprobe . . . 390
Verfälschung mit Chloroform . . . 391
Verfälschung mit Benzol . . . 391
Verfälschung mit Terpenen oder terpenartigen Flüssigkeiten 392
Verfälschung mit weingeistiger Seifenlösung . . . 392
Verfälschung mit flüchtigen Oelen geringerer Beschaffenheit 393
1) Prüfung mit Jod . . . 393
2) Hoppe's Probe mit Nitroprussidkupfer . . . 393
3) Hager's Schwefelsäure-Weingeistprobe . . . 393
4) Hager's Guajakreaction . . . 394
5) Jodadditionsmethode . . . 395

Dritte Gruppe.

Metalle und Metallsalze.

IX. Die Metalle.

Seite

1) **Eisen** 399
Uebersicht 399
Rohstoff (Erze und Zuschläge) 399
Probenahme 399
Qualitative Prüfung 400
Kieselsäure, Chrom, Titansäure, Baryum, Strontium, Bleisulfat 401
Flussspath, Antimon 402
Blei 402
Baryum, Strontium 402
Phosphorsäure 402
Kupfer 403
Zink 403
Kalk, Magnesia, Thonerde, Mangan, Titansäure 404
Chrom, Arsen 405
Schwefel, Nickel, Kobalt 406
Vanadinsäure, Kohlensäure, Wasser 407
Quantitative Untersuchung 407
A. Bestimmung einzelner Körper 407
Eisen 407
a) Schmelzprobe 407
Geräthe für dieselbe 409
Tiegelschmelzofen 409
Tiegel 410
Zange 411
Ausführung 411
b) Maassanalytische Bestimmung 412
Auflösung 413
1) Zinnchlorürmethode 413
Jodlösung, Zinnchlorürlösung 414
Stärkelösung 415
Titerstellung 415
Ausführung 416
2) Kaliumbichromatmethode 417
3) Chamäleonmethode 418
Maassflüssigkeit 418
Titerstellung 419
Eisenoxyd und Eisenoxydul 422
Mangan 422
Pattinson's Methode 423
Volhard's Methode 425
Phosphor (Arsen) 426
Molybdatmethode (Eggertz und Tamm) 426
Magnesiamethode (Sonnenschein) 427
Schwefel 429
Gesammtschwefel 429
Eggertz' Methode 429

Seite

Als Sulfat vorhandener Schwefel 430
Chrom 430
Titansäure 432
Vanadinsäure 432
Wasser und organische Substanz 433
Kohlendioxyd (nach Fresenius-Will) 434
B. Gesammtanalyse 435
Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Phosphorsäure, des Mangans, des Calciums, Magnesiums, wenn durch Schwefelwasserstoff fällbare Körper nicht in solchen Mengen zugegen sind, dass ihre Bestimmung nothwendig erscheint 436
Acetatmethode 436
Abänderung dieses Verfahrens bei Gegenwart von Zink (Kobalt und Nickel) 441
Abänderung des Verfahrens bei Gegenwart von Baryt 442
Untersuchung von Erzen, welche Kupfer, Blei, Antimon, Arsen in bestimmbarer Menge enthalten 443
Ammoniumcarbonat-Methode 446
Betrieb und Erzeugniss. *I. Roheisen und schmiedbares Eisen.*
Probenahme 447
Qualitative Prüfung 448
Quantitative Untersuchung 449
A. Bestimmung einzelner Körper 449
Kohlenstoff 449
Gesammt-Kohlenstoff 449
1) Kupferammoniumchlorid- oder Chromsäuremethode . . . 450
2) Verbrennung im Sauerstoffstrom 454
Graphit 457
Gebundener Kohlenstoff 457
Colorimetrische Kohlenstoffprobe von Eggertz 458
Silicium 461
Schwefelsäuremethode 461
Schmelzmethode 462
Mangan 462
Pattinson's Methode 463
Volhard's Methode 463
Chloratmethode 464
Mittelbare Manganbestimmung 465
Colorimetrische Bestimmung 466
Phosphor 467
Molybdat- und Magnesiamethode 467
Volumetrische Bestimmung 468
Schwefel 468
Uebersicht 468
1) Eggertz' Methode 469
Wiborgh's Methode 469
2) Brommethode (Johnston, Classen u. A.) 470
3) Eisenchloridmethode 472
Chrom (Vanadin) 473
Wolfram 474
Titan 474
Sauerstoff 475

Seite
Mechanisch eingemengte Schlacke 476
Eggertz' Methode 476
B. Gesammtanalyse 476
Gang der Untersuchung bei Abwesenheit von Arsen und Antimon 477
Gang der Untersuchung bei Anwesenheit von Arsen und Antimon 477
II. Schlacken. Probenahme 478
Qualitative Prüfung 478
Quantitative Untersuchung 479
Sämmtliche, gewöhnlich vorkommende Bestandtheile mit Ausnahme des Schwefels und der Alkalien 479
Die Alkalien 480
Schwefel und Schwefelsäure 481
Vanadinsäure 482
2) Allgemeines über die Untersuchung der im Folgenden behandelten Metalle 482
Probenahme 483
Nässeprobe 484
3) Kupfer 484
Uebersicht 484
Rohstoff 484
Betrieb 484
Erzeugniss 484
Rohstoff (Kupfererz) 485
I. Bestimmung des Kupfers 485
a) Proben auf trockenem Wege 485
b) Proben auf nassem Wege 485
1) Maassanalytische Methoden 486
α) Volhard's Rhodanammoniummethode 486
β) Parkes' Cyankaliummethode 488
γ) Weil's Zinnchlorürmethode 490
2) Colorimetrische Proben 491
Heine's Methode 492
3) Gewichtsanalytische Proben 492
α) Kerl's modificirte schwedische Kupferprobe 492
β) Fällung durch Zink 494
γ) Bestimmung als Sulfür 495
4) Elektrolytische Bestimmung 496
Pincus'sche Batterie 497
Clamond'sche Säule 498
Anhang. Kupferbestimmung in Kiesen und Abbränden 502
II. Bestimmung des Schwefels 503
α) Fresenius' Methode 503
β) Clark's Methode 505
γ) Lunge's Methode 505
δ) Maassanalytische Bestimmung nach Plattner 506
III. Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Kupfererze 506
Betrieb. Uebersicht 507
Systematischer Gang 509
1) Kupfersteine 509
Zersetzung durch Chlorgas 509

Seite
2) Schlacken 516
3) Schwarzkupfer 518
Kupferglimmer 520
Erzeugniss 520
Uebersicht 520
Garkupfer 521
a) Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Silber, Eisen, Nickel, Kobalt 521
b) Gesammtsauerstoff 525
c) Verbindungsformen der Beimengungen (Constitution der Werkkupfer) 527
1) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand 528
2) Rückstand beim Behandeln des Kupfers mit einer Lösung von neutralem Silbernitrat 529
3) Kupferoxydul 530
d) Mangan 530
e) Silber 532
f) Arsen 532
g) Schwefel 533
h) Selen und Tellur 533
i) Phosphor 533
Kupferlegirungen 534
1) Kupfer und Zink, Messing 534
2) Kupfer und Nickel; Kupfer, Zink und Nickel 534
3) Kupfer und Zinn 534
4) Kupfer und Silber 534
5) Phosphorkupfer, Phosphorbronce 534
4) Blei 535
Uebersicht 535
Rohstoff 535
Bestimmung des Bleis 535
a) Proben auf trockenem Wege 535
b) Proben auf nassem Wege 535
1) Maassanalytische Methoden 535
α) Verfahren nach Streng 535
β) Verfahren nach H. Schwarz 536
2) Gewichtsanalytische Methoden 537
Verfahren nach Storer und Mohr 537
Bestimmung des Antimons neben dem Blei 537
Erzeugniss und Betrieb. Uebersicht 538
Ausführung der vollständigen Analyse der Bleihüttenproducte 539
1) Bleisteine und bleihaltige Kupfersteine 539
2) Werkblei 539
3) Bleispeise 544
4) Bleischlacken 545
5) Bleiglätte 546
Bleilegirungen 547
1) Zinn und Blei 547
2) Antimonblei 547
3) Arsen und Blei 548
5) Silber 548
Uebersicht. Probenahme 548

Seite

Rohstoff (Silbererze) 549
I. Silberproben auf trockenem Wege 549
α) Ansiedeprobe 549
β) Tiegelschmelzprobe 552
γ) Analyse von Legirungen 552
δ) Löthrohrprobe 554
II. Silberprobe auf nassem Wege 554
Uebersicht 554
α) Verfahren von Krutwig 554
β) Verfahren von Balling 554
γ) Verfahren von Kiliani 555
1) Maassanalytische Bestimmung. Uebersicht 555
α) Volhard's Rhodanammoniumprobe 556
β) Gay-Lussac's Probe 558
Uebersicht 558
Probeflüssigkeiten 558
Chemischer Vorgang 559
Titerstellung 561
Vorprobe 562
Ausführung 563
Einfluss fremder Metalle 564
Apparate 564
2) Gewichtsanalytische Bestimmung 567
3) Elektrolytische Bestimmung 568
α) Analyse einer reinen Silberlösung 568
β) Analyse einer, auch andere Metalle enthaltenden Silberlösung 569
Erzeugniss. Silber 569
Silberlegirungen, Silber und Kupfer 571
Silber und Gold 571
Silber und Quecksilber 571
Silber und Blei 571

6) Gold 572
Uebersicht, Rohstoff und Betrieb. Goldhaltige Kiese, Quarze, Abbrände 572
Uebersicht 572
Nachweis des Goldes 572
Bestimmung des Goldes 573
a) Ansiedeprobe 573
b) Tuten- und Tiegelschmelzprobe 573
c) Combinirte trockene und nasse Proben nach Plattner . . 574
I. Verfahren 574
II. Verfahren 575
Goldhaltige Legirungen, Uebersicht 576
Röllchenprobe, Scheidung durch die Quart 577
Staubprobe 580
Lindemann's Probe (im Blicksilber) 580
Balling's Methode 581
Skey's Nachweis geringer Mengen Gold 581
Erzeugniss. Gold und Goldlegirungen 582
Unterscheidung echten Goldes von goldhaltigen Legirungen . 583

7) Zink 583
Uebersicht 583
Rohstoff und Betrieb 584

Seite
Flüchtige Bestandtheile im Galmei 584
Schwefel in der Blende 584
Zinkgehalt in Erzen 584
1) Maassanalytische Methoden 584
α) Schaffner's Schwefelnatriummethode 584
β) Kaliumferrocyanidmethode 586
γ) Mann's Methode 587
δ) Jodometrische Methode 588
2) Gewichtsanalytische Methoden 589
α) Bestimmung als Zinkoxyd 589
β) Bestimmung als Zinksulfid 589
Trennung des Zinks vom Eisen 590
3) Elektrolytische Zinkbestimmung 591
Erzeugniss. Zink 592
α) Fresenius' Verfahren 592
β) Günther's Verfahren 594
Zinkstaub, Werthbestimmung 594
α) Fresenius' Verfahren 594
β) Liebschütz' Verfahren 596
γ) Topf's jodometrisches Verfahren 597
Schwefelbestimmung 597
Zinklegirungen 597
8) Nickel und Kobalt 597
Uebersicht 597
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 598
I. Proben auf trockenem Wege 598
Plattner's Probe 598
II. Proben auf nassem Wege. Allgemeines 598
1) Maassanalytische Bestimmung 600
α) Künzel's Probe 600
β) Winkler's Kobaltprobe 600
2) Elektrolytische Bestimmung 602
3) Gewichtsanalytische Bestimmung 602
III. Trennung von Nickel und Kobalt 604
Nickelspeise 604
Erzeugniss. Handels-Kobalt und Nickel 604
Legirungen 607
1) Kupfer und Nickel 607
2) Kupfer — Nickel — Zink 608
9) Zinn 609
Uebersicht 609
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 609
Trockene oder combinirte trockene und nasse Proben . 609
Die cornische Zinnprobe 610
Levol's Cyankaliumprobe 610
Nasse Proben 611
Maassanalytische Proben 611
Lenssen's jodometrische Probe 611
Gewichtsanalytische Proben 612
Bestimmung als Oxyd 612
Erzeugniss. Handelszinn. Verfahren von Millon und Morin . . . 612
Zinnlegirungen 613
Zinnblei 613

Seite
Zinnkupfer 613
Zinn-Kupfer-Zink (Bronce) 614
Zinn-Antimon 615
Zinn-Eisen (Härtlinge) 615
10) Wismuth 615
Uebersicht 615
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 616
Trockene Proben 616
α) Rose's Cyankaliumprobe 616
β) Plattner's Probe 616
Nasse Proben 617
Uebersicht 617
Gewichtsanalytische Methoden 617
Erzeugniss. Handelswismuth 619
Legirungen. Wood's Metall 621
11) Antimon 621
Uebersicht 621
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 622
Trockene Proben 622
α) auf Antimonium crudum 622
β) auf metallisches Antimon 622
γ) mit Blutlaugensalz und Cyankalium nach Levol 622
Nasse Proben 623
1) Maassanalytische 623
α) Weil's Verfahren mit Zinnchlorür 623
β) Mohr's Verfahren mit Jod 623
2) Gewichtsanalytische 624
Erzeugniss. Antimonium crudum 624
Antimonregulus 625
Legirungen 625
1) Antimonblei 625
Abstriche 625
2) Antimon-Zinn 628
12) Arsen 628
Uebersicht 628
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 629
Combinirte trockene und nasse Proben 629
Reich's Verfahren 629
1) Maassanalytische Verfahren 629
α) Pearce's Verfahren 629
β) Mohr's Verfahren 630
2) Gewichtsanalytische 630
Bestimmung als Magnesiumpyrosulfat 630
Leroy W. Mc. Cay's Bestimmung als Silberarsenat 631
Erzeugniss 631
Metallisches Arsen 631
Arsenmehl 631
Weissglas 632
Rothglas 632
Gelbglas 632
13) Quecksilber 632
Uebersicht 632
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 632

Seite

Trockene Proben 632
Uebersicht 632
α) Eschka's Probe 633
β) Biewend's Probe 634
γ) Rose's Probe 634
Nasse Proben. Uebersicht 635
α) Abscheidung mittelst Zinnchlorür 635
β) Elektrolyse nach Classen 636
γ) Elektrolyse zu Almaden 636
I. von Erzlösung 636
II. von Erz direct 636
Erzeugniss. Handels-Quecksilber 637
Fresenius' Verfahren 637
Amalgam 638
14) Platin 638
Uebersicht 638
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 639
Trockene Proben 639
Probe nach Deville und Debray 639
1) Goldbestimmung 639
2) Bestimmung der oxydirten Mineralien 639
3) Bestimmung des Platingehaltes 640
Nasse Probe 641
Erzeugniss. Platinlegirungen. Perry's Methode 643
15) Uran 644
Uebersicht 644
Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte 645
I. Gewichtsanalyse 645
α) Bestimmung des Uranoxydulgehaltes 645
β) Patera's Probe 645
II. Maassanalytische Methoden 646
α) Belohoubek's Uranoxydulmethode 646
β) Belohoubek's Uransubchlorürmethode 646
γ) Zimmermann's jodometrische Methode 647
Erzeugniss. Urangelb 648

X. Metallsalze.

1) Eisensalze 649
Eisenvitriol 649
Eisenoxydsulfat 650
Eisenchlorid 650
Eisenoxydnitrat 651
Eisenacetat 651
2) Aluminiumsalze 651
Alaun. Rohstoff 651
Alaunschiefer und Alaunerde 652
Kalium- und Ammoniumsalze 652
Betrieb 652
Rohlauge 652
Garlauge 654
Alaunprobe 654

Seite
Mutterlauge 654
Raffinirter Alaun und Rückstände 655
Erzeugniss (Alaun) 655
Qualitative Prüfung 655
Schwefelsäure 655
Eisen 655
Quantitative Prüfung 656
Ammoniakalaun 656
Aluminiumsulfat (concentrirter Alaun) 656
Aluminiumchlorid 657
Aluminiumacetat 658
Aluminiumnitrat 658
Aluminiumrhodanid 658
Aluminiumhydroxyd 658
3) Chromsalze 659
Rohstoff. Chromeisenstein 659
1) Genth's Methode 659
2) Mitscherlich's Methode 660
3) Verfahren von Kayser und von Schwarz 660
4) Verfahren von Blodget Britton 661
Erzeugniss. Kalium- und Natriumchromate 661
1) Chamäleonprobe 662
2) Jodprobe 662
3) Vollständige Analyse 662
Kaliumchromsulfat (Chromalaun) 663
Chromacetat (essigsaures Chrom) 663
Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat) 663
4) Kupfersalze 663
Kupfervitriol 663
Kupferchlorid 664
Kupfernitrat 665
Kupferacetat 665
Kupfersulfid 665
5) Bleisalze 665
Bleiacetat (Bleizucker) 665
Bleisulfat 666
Bleinitrat (Bleisalpeter) 666
6) Silbersalze 667
Silbernitrat (Höllenstein) 667
7) Goldsalze 667
Goldchlorid, Natrium- und Ammongoldchlorid 667
Goldhaltige Lösungen 668
8) Zinksalze 668
Zinkvitriol 668
Zinkchlorid (Chlorzink) 668
Zinkacetat 669
Zinkstaub 669
9) Mangansalze 669
Mangansulfat, Manganchlorid, Manganacetat 669
10) Zinnsalze 669
Zinnchlorür (Zinnsalz, Einfach-Chlorzinn) 669

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Seite
Zinnchlorid (Doppelt-Chlorzinn) 671
Ammoniumzinnchlorid (Pinksalz) 671
Natriumstannat (Präparirsalz, Zinnsoda) 671

Vierte Gruppe.

Chemische Grossindustrie.

XI. Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk.

1) Englische Schwefelsäure 675
Uebersicht 675
Allgemeines 675
Rohstoff 675
Schwefel 676
Kiese 676
Salpeter und Salpetersäure 678
Betrieb 678
Schwefelbrenner, Röstöfen 678
Gloverthurm 678
Bleikammern 678
Gay-Lussac-Thurm 680
Reinigung der Säure 682
Concentration 682
Erzeugniss 683
Handelssäure 683
Kiesabbrände und Röstproducte 686
Rohstoffe. I. Probenahme. 1) Feinkörnige Stoffe 687
2) Grobkörnige Stoffe 687
II. Schwefel (Roh-, Gasschwefel) 688
Feuchtigkeit 688
Aschengehalt 688
Schwefel [1) im Roh-, 2) im Gasschwefel] 688
Volumengewichtstabelle der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 689
III. Schwefelverbindungen (Kiese, Pyrite u. s. w.) 690
1) Feuchtigkeit 690
2) Schwefel. a) Lunge's Königswasser-Verfahren 690
b) Fresenius' Salpeterschmelze 692
c) Wildenstein-Liebig's Verfahren 693
d) Zulkowsky's Verfahren 693
3) Arsen. a) Kaliumchlorat-Verfahren 693
b) Clark's Verfahren 694
4) Carbonate der alkalischen Erden 694
Kohlendioxydbestimmung 694
Betrieb. I. Röstgase 695
1) Gehalt an Schwefeldioxyd 695
Reich's Verfahren 695
2) Gehalt an Schwefelsäure 699
II. Kammersäure 700
Gehalt der Boden- und Tropfsäure an Salpetergasen . 700
III. Kammergase einschliesslich Endgase 700

Seite
1) Gehalt der Gase an Sauerstoff 700
a) Bestimmung mittelst Kaliumpyrogallat 700
b) Bestimmung mittelst Phosphor 703
2) Gehalt der Gase an Säuren des Schwefels und Stickstoffs 703
a) Nach Lunge's Taschenbuch 703
b) Nach Cl. Winkler 705
α) Schwefeldioxyd 706
β) Salpetrigsäure 706
γ) Untersalpetersäure 706
δ) Stickoxyd 706
ε) Stickoxydul 706
c) Nach Mactear 707
d) Nach Lunge und Naef 707
3) Zugmessung. a) Fletscher's Anemometer 708
α) Tabelle zur Reduction der Beobachtungen am Aether-Anemometer 709
β) Tabelle zur Temperaturcorrectur 710
b) Liebig's Druck- und Zugmesser 710
IV. Nitrose (Gay-Lussac-Säure) 711
1) Bestimmung der Salpetrigsäure allein 711
Chamäleonprobe 711
Tabelle dazu 712
2) Bestimmung von Salpeter- und Salpetrigsäure zusammen (bezw. Gesammtstickstoffsäure) 713
a) Lunge's Nitrometer 713
Lunge's Reductionsapparat 716
b) Mactear's Ammoniakmethode 718
Anwendung des Nitrometers zur Titerstellung der Chamäleonlösung ohne Wage, Gewicht oder Normalsubstanz 718
3) Bestimmung von Salpetersäure neben Salpetrigsäure (bezw. Stickstoffsäuren in Summa) 718
Erzeugniss. Schwefelsäure 720
1) Bestimmung der Verunreinigungen 720
a) Stickstoffsäuren 720
b) Blei 720
c) Eisen 720
d) Arsen 720
2) Bestimmung der Schwefelsäure. a) Acidimetrisch . . . 721
b) Aräometrisch 721
Kolb's Tabelle über den Säuregehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure bei 15° 721
Volumgewicht höchst concentrirter Schwefelsäure bei 15° . 724
Veränderung des specifischen Gewichtes durch Temperaturunterschiede 724
Tabelle der Aräometerscalen nach Baumé, Gerlach, Kolb, Twaddell, Fleischer 724
2) Rauchende Schwefelsäure 728
Gehaltsbestimmung 728
Gnehm's Gehaltstabelle 729
Winkler's Gehaltstabelle 731
Acidimetrisches Verfahren 731

Seite

3) Salpetersäure 733
Uebersicht. Rohstoff 733
Chilisalpeter 733
Schwefelsäure 733
Betrieb 733
Erzeugniss 734
Salpetersäure 734
Saures Sulfat 734
Rohstoff. Chilisalpeter 734
Feuchtigkeit, Unlösliches, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Jod, Natriumnitrat 734
Bestimmung in Lunge's Nitrometer 734
Betrieb und Erzeugniss. Salpetersäure 735
Verunreinigungen (einschliesslich niedriger Oxydationsstufen) 735
Aräometrische Bestimmung 738
Kolb's Gehaltstabelle 736

4) Salinenbetrieb 739
Allgemeines 739
Soolen 739
Kochsalz 739

5) Stassfurter Industrie 740
Uebersicht. 1) Chlorkaliumfabrikation 740
2) Kaliummagnesium- bezw. Kaliumsulfatfabrikation . . . 741
Ausführung der Untersuchungen. Wasser 741
Kaliumchlorid im Chlorkalium 741
a) Aelteres Verfahren 741
b) Precht's Verfahren 742
Darstellung des Platinchlorids 742
Ausführung der Analyse 744
c) Verfahren von Corenwinder und Contamine 746
Natriumchlorid 746
a) im Chlorkalium 746
b) in natriumchloridreicheren Erzeugnissen nach Erchenbrecher 747
Schwefelsäure und Sulfate 747
a) Schwefelsäure nach Precht 747
b) Kaliumsulfat im Kainit 749
Magnesium 750
Bromfabrikation 750

6) Kalisalpeter aus Chilisalpeter 751
Uebersicht 751
Rohstoff. 1) Chilisalpeter 751
2) Chlorkalium 751
Betrieb. 1) Laugen 751
Aräometrische Bestimmungen 751
2) Kochsalz 752
Kaliumnitratgehalt 752
Erzeugniss. Kalisalpeter 753
Empirische Proben 753
1) Schwedische Probe von Schwarz 753
2) Französische Probe von Riffault 753
3) Oesterreichische Probe von Huss 753

Seite
Chemische Proben 754
1) Gehalt an Chlor 754
2) Gehalt an Magnesiumsalzen 754
3) Gehalt an Natriumnitrat 754
7) Ammoniakverbindungen aus Gaswasser 755
Uebersicht 755
Rohstoff. Gaswasser 755
Ammoniakbestimmung 755
Ammoniaksalzbestimmung 755
Erzeugniss bezw. **Betrieb.** 1) Aetzammoniak 756
2) Schwefelsaures Ammoniak 756
3) Salmiak 756
4) Kohlensaures Ammoniak 756
Carius' Tabelle über den Gehalt von Ammoniakflüssigkeiten 757
Lunge's Tabelle über den Gehalt an Ammoncarbonatlösung 758
8) Sulfat 759
Uebersicht. Rohstoff 759
Betrieb und Erzeugniss 759
Rohstoff. Steinsalz und Kochsalz 760
Feuchtigkeit 760
Unlösliches 760
Chlor 760
Kalk 760
Betrieb und Erzeugniss. Sulfat 760
A) Nach Lunge's Taschenbuch 760
B) Aelteres Verfahren 761
9) Salzsäure 763
Uebersicht 763
Betrieb. Stärke der Säure 763
Vollständigkeit der Condensation 763
Entnahme der Probe 763
Absorption 765
Erzeugniss. Salzsäure 765
Gehalt 765
Kolb's Gehaltstabelle 766
Kremer's Tabelle über Volumgewichtsänderung 768
Verunreinigungen. Schwefligsäure 768
Schwefelsäure 769
Chlor 769
Arsen 769
Quantitative Analyse der Salzsäure 770
a) Chlorwasserstoff 770
b) Schwefelsäure 770
c) Eisen 770
10) Soda 771
Uebersicht. Allgemeines 771
Rohstoff 771
Sulfat, Calciumcarbonat, gebrannter bezw. gelöschter Kalk, Reductionskohle 771
Betrieb 773
Rohsoda 773
Sodarohlauge 774
Carbonisirte Lauge 775

Seite
Sodarückstand 775
Sodamutterlauge 775
Kaustische Lauge 776
Erzeugniss 776
Werthbezeichnung 776
Bestandtheile verschiedener Sodasorten 777
Tabelle der verschiedenen Sodagrade 779
Sodasalz (Secundasoda) 781
Raffinirte Soda (Primasoda) 783
Krystallsoda 783
Bicarbonat (Mononatriumcarbonat) 783
Weisses Aetznatron (kaustische Soda) 785
Gelbliches Aetznatron 786
Antichlor (Natriumhyposulfit) 786
Anhang. Ammoniaksoda 786
Allgemeines 786
Betrieb 786
Rohstoff. 1) Sulfat 787
2) Kalkstein 787
Unlösliches 787
Kalk und Magnesia 787
Eisen 787
3) Reductionskohle 787
Feuchtigkeit 787
Koksrückstand 788
Asche 788
Schwefel 788
Stickstoff 788
4) Gebrannter Kalk 789
Calciumoxyd und -Carbonat 789
5) Gelöschter Kalk 789
Wasser 789
Calciumhydroxyd und -Carbonat 789
Mateczek's Tabelle über den Gehalt der Kalkmilch 790
Betrieb. 1) Rohsoda 789
A) Verfahren nach Lunge's Taschenbuch 789
a) Gesammtalkali und Natriumcarbonat 789
b) Natriumhydroxyd 789
c) Natriumsulfid 789
d) Natriumchlorid 791
e) Natriumsulfat 791
f) Controlprobe 791
B) Aetznatron nach Cl. Winkler 791
C) Natriumsulfid nach Lestelle 791
D) Lunge's colorimetrische Probe auf Natriumsulfat . 792
2) Rohsodalauge. a) Binatriumcarbonat, b) Natriumhydroxyd, c) Natriumsulfid, d) Natriumsulfat, e) Gesammtschwefel, f) Natriumchlorid, g) Ferronatriumcyanid, h) Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, i) Alkalinitrat 793
3) Carbonisirte Lauge 793
Gehalt an sog. Bicarbonat 793
Gehalt an Natriumcarbonat 794
Gehaltstabelle von Natriumcarbonatlösungen bei 15° C. . . . 794

Seite

Gehaltstabelle von concentrirten Lösungen von Natriumcarbonat bei 30° C. . . . 795
Veränderung des Volumgewichts durch Temperaturänderung . 795
4) Sodarückstand . . . 796
Alkalinität . . . 796
Gesammtnatron . . . 796
5) Sodamutterlauge . . . 796
Verfahren nach Mohr . . . 796
a) Natriumsulfid . . . 796
b) Natriumhyposulfit . . . 796
c) Natriumhydroxyd . . . 796
d) Eisensulfid . . . 797
6) Kaustische Lauge . . . 797
Carbonat u. s. w. . . . 797
Aetznatron . . . 797
Gehaltstabelle von Aetznatronlaugen . . . 797
7) Kalkrückstand . . . 798
Natriumhydroxyd und -Carbonat . . . 798
Aetzkalk . . . 799
Calciumcarbonat . . . 799
8) Ausgesoggte Salze . . . 799
Alkalimetrischer Titer . . . 799
Chlornatrium . . . 799
Natriumsulfat . . . 799
Natriumsulfit und -Hyposulfit . . . 799
9) Bodensatz . . . 799
Unlösliches, alkalimetrischer Titer, Natriumcarbonat . 799
Erzeugniss. 1) Handelssoda . . . 799
Alkalimetrische Gradigkeit . . . 799
Vollständige Analyse . . . 800
2) Kaustische Soda des Handels . . . 801
Alkalimetrischer Titer . . . 801
Natriumcarbonat . . . 801

11) Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande . . . 801
Rohstoff. Sodarückstand . . . 801
Gesammt- und oxydirbarer Schwefel . . . 801
Betrieb. 1) Schwefellaugen . . . 801
Ausführung der Proben . . . 801
Berechnung . . . 803
Gesammtschwefelmenge in der Lauge . . . 803
Der aus der Lauge ausfällbare Schwefel . . . 803
Ueberblasene Schwefellauge . . . 804
Unterblasene Schwefellauge . . . 804
2) Ablaufende Fällungslaugen . . . 805
Freie Säure . . . 805
Schwefligsäure wie Schwefelwasserstoff . . . 805
Erzeugniss. Regenerationsschwefel . . . 805

12) Potasche . . . 806
Uebersicht . . . 806
Rohstoffe. 1) Chlorkalium . . . 806
Probeziehen . . . 806
Analyse. a) Feuchtigkeit . . . 806
b) Kaligehalt . . . 806

Seite
α) Bei Abwesenheit von Kaliumsulfat 806
β) Bei Anwesenheit von Kaliumsulfat 807
2) Schlempekohle 808
Probeziehen 808
Analyse. a) Feuchtigkeit 808
b) Unlösliches 809
c) Alkalimetrische Bestimmung 809
d) Kaliumchlorid 809
e) Kaliumsulfat 809
f) Gesammtkalium 809
g) Kaliumcarbonat 809
Beispiel nach Mohr 809
Betrieb 810
Gehaltstabelle von Potaschelaugen 811
Erzeugniss. Potasche (Sorten) 813
Werthbestimmung. a) Feuchtigkeit 814
b) Unlösliches 814
c) Alkalicarbonat 814
d) Chlor 814
e) Schwefelsäure 814
f) Kalium 814
Beispiel 815
13) Chlorkalk 816
Uebersicht. Allgemeines 816
Rohstoff 816
Braunstein 816
Betrieb 819
1) Deacon's Process 819
2) Weldon's Process 819
Erzeugniss 819
Chlorkalk 819
Pattinson's Gehaltstabelle 820
Rohstoff. Braunstein 821
Feuchtigkeit 821
Disponibler Sauerstoff (MnO_2) 821
a) Eisenoxydulsulfatmethode 821
b) Lunge's Wasserstoffsuperoxydmethode 822
Die zur Zersetzung erforderliche Säuremenge 823
a) nach Lunge's Taschenbuch 823
b) nach Stahlschmidt 823
Kohlendioxyd. a) nach Post 824
b) nach Lunge's Taschenbuch 824
Betrieb. Deacon's Process 824
Die aus dem Chlorentwickler austretenden Gase 824
a) Wirksames Chlor 825
b) Gesammtchlor 825
c) Chlorwasserstoffgehalt der Gase vor der Zersetzung . . . 825
d) Kohlendioxyd 826
Weldon's Verfahren 826
Der Schlamm 826
Reagentien 826
Mangandioxyd 827
„Basis" 827
Gesammtmangan 828

Seite

Erzeugniss. Chlorkalk 828
Probenahme 828
Gehalt. a) Gay-Lussac's Methode 829
b) Penot's Methode 829

XII. Handelsdünger.

1) Allgemeines 831
Uebersicht 831
Herstellung einer Mittelprobe 831
Darstellung der gebräuchlichsten Lösungen und Titerflüssigkeiten 833
1) Molybdänlösung 833
2) Ammonnitratlösung 833
3) Magnesiamixtur 833
4) Natriumacetatlösung 833
5) Titrirte Calciumphosphatlösung 833
6) Titrirte Uranlösung 833
7) Concentrirte Citratlösung 834
8) Verdünnte Citratlösung 834
9) Normalsalpeterlösung 834
10) Titrirte Lösung von Natriumcarbonat 834
11) Titrirte Schwefelsäure (Halbnormal) 834
12) Titrirte Natronlauge (Viertelnormal) 835
13) Bromnatronlauge 835
14) Platinlösung 836
Analytische Methoden 836
I. Phosphorsäurebestimmung 836
1) Molybdänmethode. Uebersicht 836
Ausführung 837
2) Urantitrirmethode. Allgemeines 837
Ausführung 838
II. Stickstoffbestimmung. 1) Nach Dumas. Uebersicht . . . 839
Ausführung 839
2) Nach Varrentrapp-Will-Péligot 841
Uebersicht 841
Ausführung 842
a) Verbrennung in einer Glasröhre 842
b) Verbrennung in einer eisernen Röhre (Wagner) . . 843
3) Azotometrische Methode 846
Uebersicht 846
Ausführung 846
Berechnung 848
I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases . . 849
II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff 850
4) Ammoniakbestimmung durch Destillation 852
Uebersicht 852
Ausführung 852
5) Salpetersäurebestimmung nach Schlösing-Grandeau-Wagner 853
6) Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 855

Seite

Uebersicht 855
Ausführung 855
a) Bei Abwesenheit von Nitraten u. s. w. 855
b) Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Nitraten . . 856
III. Kalibestimmung 856
Uebersicht 856
Ausführung 856
Wiedergewinnung von Ammonmolybdat und Platinchlorid aus Rückständen 857
1) Ammonmolybdat 857
2) Platinchlorid 858
2) Phosphorsäuredünger 859
I. Knochenphosphate 859
a) Phosphorsäure 859
b) Feuchtigkeit 859
c) Stickstoff 859
d) Freier Kalk 859
e) Sand, Thon u. s. w. 859
II. Guanophosphate 860
a) Phosphorsäure 860
b) Stickstoff 860
c) Feuchtigkeit 860
d) Sand, Thon u. s. w. 860
III. Mineralphosphate 860
a) Phosphorsäure 861
b) Feuchtigkeit 861
IV. Thomasschlackenmehl 861
a) Feinmehl 861
b) Phosphorsäure 861
V. Superposphate 861
a) In Wasser lösliche Phosphorsäure 861
1) nach der Molybdänmethode 862
2) nach der Urantitrirmethode 862
b) Lösliche Phosphorsäure nach Wagner 862
c) Gesammtphosphorsäure 862
3) Stickstoffdünger 863
I. Chilisalpeter 863
Stickstoff. a) Glühmethode 863
b) Nach Schlösing 863
II. Kaliumsalpeter 863
a) Stickstoff 863
b) Kalium 863
III. Ammonsulfat 863
Stickstoff 863
Prüfung auf Rhodanammonium 863
IV. Blutmehl und Ledermehl 863
a) Stickstoff 863
b) Phosphorsäure 863
4) Stickstoff und phosphorsäurehaltige Düngemittel . . . 864
I. Roher Peruguano 864
a) Stickstoff 864
b) Phosphorsäure 864
c) Feuchtigkeit 864

Seite

II. Aufgeschlossener Peruguano 865
a) Stickstoff 865
b) Lösliche Phosphorsäure 865
c) Gesammt-Phosphorsäure 865
III. Knochenmehl 865
a) Phosphorsäure 865
b) Stickstoff 865
c) Feuchtigkeit 866
IV. Aufgeschlossenes Knochenmehl 866
a) Lösliche Phosphorsäure 866
b) Gesammt-Phosphorsäure 866
c) Stickstoff 866
V. Hornmehl, Fischmehl, Fleischmehl 866
a) Stickstoff 866
b) Phosphorsäure 866
5) Kaliumsalze 867
a) Kali. Kaliumsalze mit 1) weniger als 30 proc. Kali, mit 2) 30 bis 40 proc. Kali, mit 3) mehr als 40 proc. Kali 867
b) Chlor 867
c) Wasser 867
d) Unlösliches 867
6) Düngermischungen 867
a) Lösliche und Gesammt-Phosphorsäure 867
b) Kalium 868
c) Stickstoff 868
7) Poudrette 869
a) Stickstoff 869
b) Phosphorsäure und Asche 869
c) Kalium 869
8) Anhang 870
Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen 870

I.

Untersuchung des Wassers

(für gewerbliche Zwecke[1]).

Uebersicht. Nach dem Vorkommen *des Wassers*, soweit es für gewerbliche Zwecke in Betracht kommt, ist zu unterscheiden zwischen Regenwasser, Quell- oder Brunnenwasser und Flusswasser. Keines derselben ist chemisch reines Wasser: je nach den löslichen Körpern, mit welchen dasselbe in Berührung kommt, wird es kleinere oder grössere Mengen derselben — seien es Gase, anorganische oder organische Verbindungen — aufnehmen. Die Menge der gelösten Substanzen bedingt die Brauchbarkeit und die Verwendung des Wassers im Hause und in den Gewerben. — Im Quell- oder Brunnenwasser ist der Gehalt an gelösten Substanzen am beträchtlichsten; am geringsten ist derselbe im Regenwasser; zwischen beiden steht das Flusswasser.

Bestandtheile. Das Regenwasser enthält stets die Bestandtheile, welche in der atmosphärischen Luft vorkommen: Kohlensäure, Salpetersäure, Salpetrigsäure, Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoff; ihre Menge ist oft sehr gering. Die Bestandtheile des Quell- und Brunnenwassers, sowie des Flusswassers setzen sich in überwiegender Menge aus anorganischen Verbindungen zusammen und zwar sind es Salze der Schwefelsäure, der Salzsäure, der Salpetersäure, der Salpetrigsäure, der Kohlensäure und der Kieselsäure, welche als positiven Bestandtheil die Alkalimetalle, das Magnesium, Calcium, Aluminium und das Eisen enthalten. Ausserdem kommen gelöste organische Verbindungen, sowie suspendirte Stoffe (Thon, Sand, organische Substanzen) zuweilen in ansehnlicher Menge vor.

Zu beachten ist die durch örtliche Verhältnisse hervorgerufene Aenderung der ursprünglichen Beschaffenheit eines Wassers.

[1]) Dieses Capitel ist unter Zugrundelegung des Textes der I. Aufl. dieses Werkes und unter Benutzung von Kubel-Tiemann, Anleitung zur Untersuchung des Wassers, II. Aufl. 1874, und des Artikels „Wasser" in Muspratt's Technischer Chemie, III. Aufl., bearbeitet worden.

Dieselbe wird meistens durch die löslichen Bestandtheile von Auswurfstoffen bedingt, welche den Wässern als Tagewasser, Cloakenflüssigkeit, Grundwasser von stark mit Dünger und Jauche getränkten Feldern und als Abwässer von Fabriken zufliessen.

Diejenigen Elemente und Verbindungen, auf welche bei Untersuchung eines Wassers, das in der chemischen Grossindustrie, in Farbenfabriken, in Färbereien, in der Zucker- und Stärkefabrikation, in den verschiedenen Zweigen des Gährungsgewerbes, in der Seidenindustrie u. s. w. oder als Speisewasser für Dampfkessel Verwendung finden soll, Rücksicht zu nehmen ist, sind folgende: Schwefelsäure, Chlor, Salpetrigsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Calcium, Magnesium, Eisen und organische Substanzen. Die seltener vorkommenden Bestandtheile: Alkalimetalle, Blei, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure, Kieselsäure, ebenso wie die quantitative Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile, der ungebundenen und der halbgebundenen Kohlensäure etc. (welche ja für die Untersuchung eines Trinkwassers von Wichtigkeit sind), haben für die Verwendung des Wassers zu gewerblichen Zwecken eine geringere Bedeutung. Es wird daher im Folgenden nur auf den Nachweis bezw. die quantitative Bestimmung der erstgenannten Verbindungen Rücksicht genommen werden.

Was die Untersuchungsmethoden anlangt, so haben wir nicht sämmtliche Methoden, welche zur Bestimmung eines Bestandtheils des Wassers veröffentlicht worden sind, mitgetheilt, sondern haben uns auf die Wiedergabe der gebräuchlichsten und am besten durchgearbeiteten Bestimmungsweisen beschränkt.

Die Untersuchung selbst. *Probenahme.* Da die Untersuchung nur dann den erwünschten Aufschluss über die Brauchbarkeit u. s. w. eines Wassers geben kann, wenn eine richtig entnommene Durchschnittsprobe zur Verarbeitung gelangt, so ist auf das Einsammeln derselben Umsicht und Sorgfalt zu verwenden. — Als Sammelgefässe dienen sorgfältig gereinigte Glasflaschen von weissem Glase, welche mit Glasstopfen oder in Ermangelung solcher mit gut ausgewaschenen und in Pergamentpapier gehüllten Korkstopfen verschlossen sind. Die Flaschen werden zwei- bis dreimal mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült und erst dann gefüllt. Bei Brunnenwasser lässt man zweckmässig das beim Pumpen zuerst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in der Röhre gestanden hat, fort und benutzt erst die später ausfliessenden Theile. Leitungswasser entnimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter.

Qualitative Prüfung. *Schwefelsäure.* Man säuert 20 bis 50 ccm des Wassers mit einigen Tropfen Salzsäure an und fügt demselben nach erfolgtem Erhitzen Baryumchlorid hinzu. Eine Trübung oder ein in Säuren unlöslicher weisser Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

Chlor. Erfolgt auf Zusatz von klarer Silbernitratlösung zu der mit reiner Salpetersäure angesäuerten Probe von etwa 25 ccm ein weisser, bald violett werdender Niederschlag, so sind Chlormetalle zugegen.

Salpetrigsäure. 50 bis 100 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Zinkjodidstärkekleister [1]) versetzt. Tritt Blaufärbung ein, so ist Salpetrigsäure anwesend. — Als ebenso scharfes Reagens auf Salpetrigsäure empfiehlt Krause salzsaures Diamidobenzol. Man fügt zu 20 ccm Wasser einige Krystalle des Salzes, welche jedoch nicht röthlich gefärbt sein dürfen und versetzt mit $^1/_3$ Volumen reiner, concentrirter, salpetersäurefreier Schwefelsäure. Geringe Spuren Salpetrigsäure geben sich durch gelbe, grössere Mengen durch gelbbraune Färbung zu erkennen.

Salpetersäure. 1) Man versetzt 20 ccm Wasser schnell mit 40 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt sofort sehr verdünnte Indigolösung tropfenweise hinzu; werden mehr als einige Tropfen entfärbt, so ist Salpetersäure vorhanden. 2) Eine andere Methode gründet sich auf die tiefbraune Färbung, welche Salpetersäure mit Pyrogallol hervorruft. Man fügt dem Wasser wenig Pyrogallol hinzu und lässt an den Wandungen des Reagensglases 10 bis 12 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufliessen. Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich die Berührungszone braun; bei sehr geringen Mengen gelb. 3) Als sicherstes Reagens auf Salpetersäure ist Diphenylamin anzusehen. Werden einige Krystalle desselben nach Hinzufügen von 1 ccm conc. reiner Schwefelsäure mit mehreren Tropfen des zu prüfenden Wassers versetzt, so geben sich die geringsten Spuren von Salpetersäure durch Blaufärbung kund.

Ist die Gegenwart nicht nur der allergeringsten Spuren von Salpetrigsäure und Salpetersäure nachweisbar, so ist eine weitere Untersuchung des Wassers hinsichtlich seiner Verwendungsfähigkeit, namentlich wenn auch Chlor und Ammoniak zugegen sind, in den meisten Fällen überflüssig. Die Benutzung eines solchen Wassers sollte für jeglichen Zweck des häuslichen wie gewerblichen Gebrauches ausgeschlossen sein; denn ein Gehalt an diesen Verbindungen lässt mit Sicherheit auf Infiltrationen von Aussen schliessen, welche von in Zerstörung und Oxydation befindlicher stickstoffhaltiger organischer Substanzen herrühren.

Ammoniak. Der Nachweis von Ammoniak im Wasser geschieht mit dem Nessler'schen Reagens [2]). 100 bis 150 ccm Wasser werden

---

[1]) Die Bereitung dieser Lösung geschieht derart, dass man 5 g Stärkemehl, 20 g Zinkchlorid und 100 ccm Wasser unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist; darauf fügt man 2 g Zinkjodid hinzu, verdünnt zu einem Liter und filtrirt. Die Lösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden.

[2]) Die Herstellung geschieht in folgender Weise: Man löst 50 g Kaliumjodid in etwa 50 ccm heissem Wasser und fügt eine concentrirte heisse Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der dadurch entstehende rothe Niederschlag auf-

mit 0,5 ccm Natriumhydroxyd- und 1 ccm Sodalösung versetzt. Zu der von einem entstandenen Niederschlage klar abgegossenen, in einem engen Cylinder von farblosem Glase befindlichen Flüssigkeit wird 1 ccm der Nessler'schen Lösung gefügt. Eine gelbrothe oder rothe Färbung oder gar ein rother Niederschlag lässt auf die Anwesenheit von Ammoniak und somit auf die Gegenwart von faulenden Substanzen schliessen.

Calcium- und *Magnesiumsalze.* Man versetzt 50 ccm Wasser mit Salzsäure, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und schliesslich mit einer Lösung von Ammonoxalat. Ein weisser, in Salzsäure löslicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag zeigt Calcium an. — Zu der vom Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fügt man eine Lösung von Natriumphosphat. Ein meistens erst nach längerer Zeit oder nach heftigem Rühren der Flüssigkeit mit dem Glasstabe entstehender krystallinischer Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Magnesium.

Eisen. Der Nachweis des Eisens geschieht in bekannter Weise mit Ferrocyankalium. Bei sehr geringem Eisengehalt erhitzt man eine grössere Probe (500 ccm) 20 Minuten lang zum Sieden, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht aus, löst in eisenfreier Salzsäure und prüft mit Kaliumrhodanid oder Kaliumferrocyanid.

Quantitative Untersuchung. *Fester Rückstand.* 500 ccm[1]) Wasser werden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Verdampfung geschieht anfänglich über einer Gaslampe, doch so, dass das Wasser nie ins Sieden geräth (zweckmässig legt man zwischen Flamme und Schale zwei Drahtnetze), später auf dem Wasserbade und schliesslich in einem Luftbade bei einer Temperatur von 150° so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Rückstand besteht aus der Gesammtmenge der festen (unorganischen und organischen) Bestandtheile, deren Menge nach den geognostischen Formationen, denen das betreffende Wasser entstammt, sehr verschieden ist. Ein Gehalt von mehr als 500 mg im Liter (50 Thle. in 100000 Thln.) macht das Wasser für viele technische Verwendungen untauglich.

Die Menge der organischen Substanzen durch gelindes Glühen, wiederholtes Befeuchten und Eintrocknen des Rückstandes mit Ammoniumcarbonat bestimmen zu wollen, ist nur von sehr geringem Werth. Es

hört, sich wieder zu lösen. Nach dem Filtriren vermischt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser, verdünnt zu einem Liter, fügt noch ein wenig (etwa 5 ccm) Quecksilberlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

[1]) Da das specifische Gewicht der meisten süssen Gewässer nur um ein Geringes höher ist als das des reinen Wassers, so kann, ohne dass die Brauchbarkeit des Resultates dadurch beeinträchtigt wird, das zu untersuchende Wasser abgemessen werden.

werden durch Glühen zwar die organischen Substanzen zersetzt, gleichzeitig aber verflüchtigen sich die Ammoniaksalze, zersetzen sich die Nitrate, das Magnesiumchlorid u. s. f. Die Differenz zwischen dem ungeglühten und dem geglühten Rückstande giebt daher nie ein richtiges Bild von der Menge der etwa anwesenden organischen Verbindungen und ihre Bestimmung nach dieser Methode sollte bei exacten Analysen besser unterbleiben.

Chlor. a) Gewichtsanalytisch. Man versetzt 100 bis 200 ccm Wasser, welches durch Eindampfen zweckmässig auf die Hälfte eingeengt ist, mit Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat in bekannter Weise. b) Titrimetrisch. Die Titration geschieht mit Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm 0,00355 Chlor entspricht (in 1 Liter 17 g Silbernitrat), unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator. Die Methode gründet sich darauf, dass aus einer wässerigen Chloridlösung, welche gleichzeitig eine geringe Menge Kaliumchromat enthält, bei Zusatz von Silbernitrat nicht früher unlösliches braunrothes Silberchromat gefällt wird, als bis sämmtliches Chlor in Form von Silberchlorid abgeschieden ist. — Zur Ausführung der Bestimmung lässt man zu 50 ccm Wasser nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromat aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung fliessen, bis der entstehende Niederschlag eine schwach röthliche Färbung annimmt.

Da es zu empfehlen ist, den Gehalt eines Wassers an organischen und anorganischen Stoffen in Milligrammen, welche in einem Liter enthalten sind, anzugeben, so erhält man durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 71 die in einem Liter Wasser enthaltene Menge Chlor, ausgedrückt in Milligrammen; da ferner das vorhandene Cl gewöhnlich in Form von Kochsalz (NaCl) sich im Wasser findet, so erfährt man den Kochsalzgehalt durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 117 [1]). Der Chlorgehalt von Fluss- und Quellwasser schwankt zwischen 2 bis 8 mg Cl in einem Liter; Brunnenwasser enthält selten mehr als 20 mg im Liter.

Salpetrigsäure. a) Die Methode Trommsdorff[2]) ist eine vergleichend colorimetrische. Sie beruht auf der Farbenreaction, welche Zinkjodidstärkelösung in mit Schwefelsäure angesäuertem, salpetrigsäurehaltigem Wasser hervorruft und wird in der Weise ausgeführt, dass zu einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers die erwähnte Stärke-

[1]) Gegenwärtig wird die Menge der Bestandtheile in den meisten Fällen auf 100 000 Theile Wasser berechnet. Es dürfte sich jedoch empfehlen, alle Befunde in Milligrammen für ein Liter Wasser auszudrücken, weil diese Zahlen gleichbedeutend mit Grammen pro Cubikmeter sind, weil ferner die Bedeutung eines Milligramms wie die eines Liters einem Jeden, welcher Analysen zu lesen versteht, geläufig ist und weil man endlich mit verhältnissmässig wenigen, leicht zu übersehenden Zahlen zu thun hat (Stohmann).

[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 8, 758. Kubel-Tiemann, Anleitung etc. S. 72.

lösung und Schwefelsäure gefügt wird; in einem gleich grossen Volumen salpetrigsäurefreien Wassers ruft man darauf unter gleichen Bedingungen dieselbe Färbung durch Zusatz einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt hervor. Die Methode ist vorzüglich zur Bestimmung sehr minimaler Mengen Salpetrigsäure geeignet; die Anwesenheit organischer Substanzen ist nicht ohne Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates. Wir verweisen des Weiteren auf Kubel-Tiemann, Anleitung etc.

b) Die Methode Feldhausen-Tiemann [1]) gründet sich auf Oxydation der Salpetrigsäure zu Salpetersäure mittelst Chamäleonlösung. — Man bedarf zur Ausführung derselben 1) einer $^1/_{100}$-Normal-Eisenlösung, welche man durch Auflösen von 3,92 g reinem trockenem Eisenammonsulfat $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O]$ in einem Liter ausgekochten und wieder erkalteten, destillirten Wassers erhält; 2) einer Chamäleonlösung, welche durch Auflösen von 0,34 bis 0,36 g Kaliumpermanganat in einem Liter destillirten Wassers hergestellt wird. Man verdünnt diese Lösung zweckmässig so weit, dass sie der eben erwähnten Eisenlösung gleichwerthig ist, d. h. dass nach dem Hinzufügen von 10 ccm Chamäleonlösung zu 10 ccm der mit 2 bis 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzten Eisenlösung die Flüssigkeit noch schwach röthlich gefärbt erscheint. 1 ccm der Permanganatlösung entspricht dann 0,00019 g N_2O_3.

Feldhausen-Kubel arbeiten, um den schädlichen Einfluss etwa anwesender organischer Substanzen zu vermeiden, bei einer Temperatur zwischen 15° und 22° und verfahren in folgender Weise: 100 ccm des Wassers werden mit einem Ueberschuss (je nach Bedarf mit 5, 10, 15 oder 20 ccm) der $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung und mit 5 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure versetzt; sodann fügt man zu der rothen Lösung sofort überschüssiges Eisenammoniumsulfat und titrirt den Ueberschuss der letzteren mit Chamäleonlösung zurück. Sobald die Flüssigkeit — wenn auch nur für kurze Zeit — eine blassrothe Färbung zeigt, hört man mit dem Zusatz von Kaliumpermanganat auf. Subtrahirt man von der Anzahl der im Ganzen verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zugesetzten Cubikcentimeter Eisenoxydullösung, so erhält man die Menge Chamäleonlösung, welche zur Oxydation der Salpetrigsäure erforderlich war. Multiplication der übrig bleibenden Cubikcentimeter Permanganatlösung mit 1,9 ergiebt die in einem Liter Wasser enthaltenen Milligramme Salpetrigsäure.

Salpetersäure. a) Methode Marx-Trommsdorff. Diese Methode, welche einfach und leicht ausführbar ist, liefert für die meisten Zwecke ausreichend genaue Resultate. Sie beruht auf der Entfärbung einer Indigolösung durch Salpetersäure. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: 25 ccm des zu prüfenden Wassers werden schnell mit

[1]) Zeitschr. für analyt. Chem. 8, 758. Kubel-Tiemann, Anleitung etc. S. 75.

50 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt; in dieses 110 bis 120° C. warme Gemisch lässt man nun unter Umschütteln so lange verdünnte Indigolösung eintröpfeln, bis die Flüssigkeit schwach bläulichgrün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, unter denselben Bedingungen angestellten Versuche fügt man die Menge verbrauchter Indigolösung auf einmal hinzu und titrirt wieder bis zur Grünfärbung. Das Resultat des zweiten Versuches ist das richtigere. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Verhältnissen mit Hülfe einer Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden. — Sind in 25 ccm eines Wassers mehr als 0,003 bis 0,004 g Salpetersäure enthalten, so muss dasselbe mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt werden. Da es nicht ganz leicht ist, bei der bräunlichgelben Farbe der Oxydationsproducte des Indigos die Endreaction scharf zu erkennen, so stellt man zur Uebung zweckmässig Versuche mit reinen Salpeterlösungen an, welche in 25 ccm verschiedene Mengen Salpetersäure (0,0005 bis 0,004 g) enthalten.

Diese Bestimmungsweise liefert ein zu niedriges Resultat, wenn leicht zersetzbare organische Substanzen vorhanden sind, da die Salpetersäure dann auch oxydirend auf diese einwirkt. Der hierdurch entstehende Fehler wird vermieden, wenn man in einem solchen Wasser zunächst eine Bestimmung der organischen Substanzen mittelst Chamäleonlösung ausführt (s. S. 15), indem man in 100 ccm des Wassers die organischen Substanzen zerstört [1]), nach dem Versuche auf 150 ccm verdünnt und nun von dieser Menge 25 ccm verwendet. Das Resultat ist mit $^3/_2$ zu multipliciren, um zu erfahren, wie viel Salpetersäure in 25 ccm des Wassers vorhanden ist.

Zur Ausführung der Bestimmung gebraucht man folgende Reagentien: 1) eine Auflösung von 1,8724 g reinem Kaliumnitrat in einem Liter destillirtem Wasser; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,001 g N_2O_5; 2) eine Indigolösung, von welcher 6 bis 8 ccm 0,001 g Salpetersäure anzeigen. Zur Darstellung der letzteren trägt man 1 Theil fein zerriebenes Indigotin unter stetem Umrühren in kleinen Portionen in 6 Theile rauchende Schwefelsäure ein. Nach kurzer Zeit giesst man die blaue Flüssigkeit in 240 Theile destillirtes Wasser und filtrirt. Diese Lösung dient zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure; zur quantitativen Bestimmung dieser Säure ist die Lösung soweit zu verdünnen, dass sie in 12 bis 15 mm dicken Schichten durchsichtig zu werden beginnt. Man ermittelt nun nach der oben beschriebenen Methode die Anzahl Cubikcentimeter der Indigolösung, welche erforderlich sind, um in 25 ccm

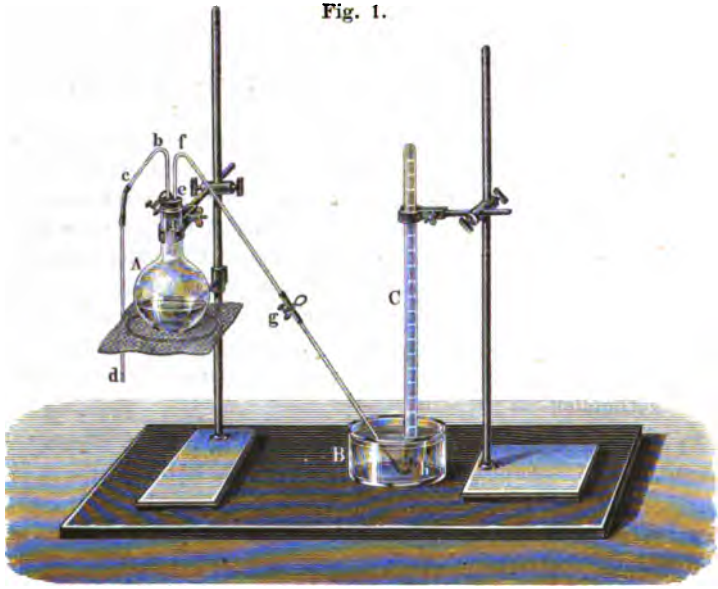
[1]) Bei Anwesenheit von Salpetrigsäure wird diese zu Salpetersäure oxydirt werden, wodurch die Bestimmungen der Salpetersäure und der organischen Substanzen zu hoch ausfallen. Von der gefundenen Menge Salpetersäure werden deshalb für jeden Theil Salpetrigsäure 1,42 Theile Salpetersäure abzuziehen sein.

einer 0,001 g N_2O_5 enthaltenden Flüssigkeit[1]) eine bläulichgrüne Farbe hervorzurufen. Es sollen 6 bis 8 ccm der Lösung nöthig sein.

b) Methode Schulze. Dieselbe stützt sich auf die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Eisenchlorür in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure: $HNO_3 + 3FeCl_2 + 3HCl = NO + 3FeCl_3 + 2H_2O$, und erfordert den in Fig. 1 abgebildeten Apparat.

A ist ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt; die Röhre *cba* ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Kautschukstopfen hervor; die Röhre *efg* schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab; das untere Ende der Röhre *gh* ist mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen. Die Wanne *B* und die in

Fig. 1.



$^1/_{10}$ ccm getheilte, möglichst enge Messröhre *C* sind mit ausgekochter 10procentiger Natronlauge gefüllt.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: 100 bis 300 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einer Schale auf etwa 50 ccm eingedampft und diese in das Kölbchen *A* gespült. Sollten sich Theile eines beim Eindampfen ausgeschiedenen Niederschlages fest an die Wandungen der Schale gesetzt haben, so begnüge man sich damit, sie mit Wasser abzuwaschen. Man kocht nun zur Austreibung der Luft bei offenen Röhren den Inhalt des Kolbens weiter ein und bringt gegen Schluss des Vorgangs das untere Ende der Röhre *efgh* in die Natron-

[1]) 1 ccm der erwähnten Kaliumnitratlösung und 24 ccm Wasser.

lauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Hatten die sich entwickelnden Wasserdämpfe sämmtliche Luft ausgetrieben, so dringt die Natronlauge rasch in die Röhre *hg* ein und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle den Quetschhahn in *g* an und lässt die Wasserdämpfe bei *d* entweichen. Sind nur noch etwa 10 ccm Flüssigkeit im Kolben *A* vorhanden, so entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst des Quetschhahns, füllt mittelst Spritzflasche die Röhre *dc* mit Wasser (ein Luftbläschen, welches bei *c* leicht zurückbleibt, wird durch Drücken mit dem Finger leicht entfernt) und setzt dann die Messröhre *C* über die Oeffnung der Entwickelungsröhre *efgh*, so dass diese 2 bis 3 cm in jene hineinragt. Wenn nach einigen Minuten die Spannung der Wasserdämpfe im Kolben *A* so gering geworden ist, dass die Schläuche bei *c* und *g* durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt werden, giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, durch die ein Raum von 20 ccm bezeichnet wird; ein zweites Becherglas füllt man mit concentrirter Salzsäure, taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, lässt durch Oeffnen des Quetschhahns bei *c* 15 bis 20 ccm nach *A* fliessen, taucht dieselbe hiernach in die Salzsäure und lässt von derselben zweimal in geringer Menge nachsteigen, so dass sämmtliche Eisenchlorürlösung nach *A* übergeführt ist. Eine kleine Blase, welche man bei *b* häufig bemerkt, rührt von Chlorwasserstoffgas her; steigt der Druck im Inneren des Kölbchens *A*, so verschwindet sie fast vollständig. Man erwärmt jetzt *A* mittelst einer Lampe anfangs sehr gelinde, bis sich die Schläuche bei *c* und *g* etwas aufblähen, ersetzt den Quetschhahn bei *g* durch den Druck des Fingers und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxydgas nach *C* übersteigen, erhitzt dann stärker und destillirt, bis sich das Gasvolumen in *C* nicht mehr vermehrt; dann entfernt man *gh* aus der Messröhre. Letztere wird nun mit Hülfe eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porcellanschälchens in einen mit Wasser gefüllten Cylinder gebracht und in demselben, ganz untergetaucht, eine halbe Stunde belassen. Nach dieser Zeit liest man das Gasvolumen in der üblichen Weise ab, notirt die Temperatur des Wassers im Cylinder und den Barometerstand. Zur Reduction des Volumens auf 0° und 760 mm Druck benutzt man die Formel $V^I = \frac{V(B-f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$, in welcher V^I das Volumen bei 0° und 760 mm Druck, V das abgelesene Volumen, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers und f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Multiplicirt man die so gefundenen Cubikcentimeter trockenen Stickoxydgases von 0° und 760 mm Druck mit 2,413, so erhält man die in dem verwendeten Wasser vorhandene Menge Salpetersäure (N_2O_5) in Milligrammen. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate werden durch

gleichzeitig anwesende fremde Stoffe (mineralische oder organische) nicht beeinflusst und sind daher bei sorgfältigem Arbeiten von grösster Genauigkeit.

Schwefelsäure. Der Schwefelsäuregehalt schwankt bei Brunnenwasser zwischen den Grenzen 2 bis 50 mg in einem Liter. Wasser, welche Kalkformationen durchfliessen, zeigen oft einen weit höheren Gehalt, während derselbe bei Flusswasser zuweilen unterhalb der unteren Grenze bleibt. — Wichtig ist die Bestimmung der Schwefelsäuremenge namentlich bei dem Wasser, welches zum Speisen der Dampfkessel (Kesselsteinbildung) benutzt werden soll.

a) Gewichtsanalytische Methode. Man säuert 300 ccm Wasser mit Salzsäure schwach an, erhitzt zum Sieden und fügt unter Umrühren heisse, stark verdünnte Baryumchloridlösung hinzu, so lange, bis letztere in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Den entstehenden Niederschlag kocht man, nachdem sich derselbe abgesetzt und man die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen hat, einige Male mit schwach angesäuertem Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht vollständig aus, trocknet, glüht und wägt. Durch Multiplication des Gewichtes mit 0,3433 erhält man daraus die Menge der demselben entsprechenden Schwefelsäure (SO_3). — Bei sehr geringem Schwefelsäuregehalt (in einem Liter weniger als 4 mg SO_3) empfiehlt es sich, etwa 800 ccm Wasser auf ca. 300 ccm einzudampfen, von etwa ausgeschiedenen Erdalkalicarbonaten abzufiltriren, auszuwaschen und dann wie vorhin zu verfahren.

b) Maassanalytische Bestimmungsweise von Wildenstein. Diese Methode beruht auf der Ausfällung der Schwefelsäure mit titrirter überschüssiger Baryumchloridlösung und auf Bestimmung des Ueberschusses der letzteren mit Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt auf vergleichend colorimetrischem Wege. — Man bedarf zur Ausführung einer Baryumchloridlösung, welche 12,2 g trockenes krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2H_2O$) in einem Liter enthält (1 ccm = 0,004 g SO_3) und einer solchen von Ammonium-Kaliumchromat, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 7,365 g wiederholt umkrystallisirtes Bikaliumpyrochromat in 100 ccm Wasser, fügt zu dieser Flüssigkeit so viel Ammoniak hinzu, bis die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist und verdünnt zu einem Liter. Werden gleiche Volumina der ersteren Lösung und der letzteren vermischt, so darf in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit weder Chrom noch Baryum nachweisbar sein.

Zur Ausführung des Versuches werden 300 bis 500 ccm Wasser in einem das doppelte Volumen fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfende Wasser recht oft durch destillirtes annähernd ersetzt; hierdurch werden die sogenannten Bicarbonate der Erdalkalimetalle zersetzt und abgeschieden. Nach dem Erkalten stellt man das ursprüngliche Volumen wieder her

und filtrirt durch ein trockenes Filter. 100 ccm des so vorbereiteten Wassers werden in einem 150 ccm-Kölbchen zum Sieden erhitzt, mit 10 oder mehr Cubikcentimeter der oben erwähnten Baryumchloridlösung und darauf mit so viel Ammonium-Kaliumchromatlösung vermischt, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint; nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Um zu erfahren, wie viel der Chromatlösung zur Färbung der Flüssigkeit erforderlich gewesen ist, filtrirt man durch ein trockenes Filter und bringt 100 ccm des Filtrats in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt; in einem Cylinder von gleicher Beschaffenheit versetzt man 100 ccm destillirtes Wasser mit so viel der Chromatlösung, dass in beiden Cylindern der gleiche Farbenton hergestellt ist. Die Menge der gebrauchten Chromatlösung wird mit $^3/_2$ multiplicirt und von der dem Wasser zugesetzten Chromatlösung abgezogen. Die Differenz zwischen der übrig bleibenden Menge und den verwendeten Cubikcentimetern Baryumchloridlösung ergiebt nach Multiplication mit 40 die Menge der in einem Liter vorhandenen Schwefelsäure (SO_3) in Milligrammen.

Ammoniak. Methode Frankland und Armstrong. Diese Bestimmungsweise des Ammoniaks besteht in der Vergleichung der Farbentöne, welche das Nessler'sche Reagens (s. S. 3) in dem zu untersuchenden Wasser und in dem mit einer bekannten Menge Salmiaklösung versetzten destillirten Wasser hervorruft. Die Methode ist nur ausführbar bei einem Wasser, dessen Ammoniakgehalt in 100 ccm zwischen 0,00005 g und 0,0001 g liegt; Verbindungen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, welche mit Quecksilberkaliumjodid ebenfalls Niederschläge geben, sind vor der Prüfung abzuscheiden; ferner müssen die zu vergleichenden Flüssigkeiten genau gleichen Wärmegrad haben, da eine Differenz von wenigen Graden bereits sehr verschiedene Färbungen hervorruft und endlich muss der Alkaligehalt der Lösungen ein möglichst wenig verschiedener sein.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm Wasser in einem engen Cylinder, welcher mit Glasstöpsel verschliessbar ist, mit 2 ccm Natriumhydroxydlösung (1 Thl. NaOH. aq. + 2 Thle. Wasser) und 1 ccm Sodalösung (1 Thl. Na_2CO_3 aq. + 2 Thle. Wasser) versetzt. Die Flüssigkeit wird von dem entstandenen Niederschlage, am besten durch Decantiren, getrennt. 100 ccm derselben werden nun in einem Cylinder mit 1 ccm Nessler'scher Lösung vermischt. Sollte dadurch rothe oder dunkel rothgelbe Färbung hervorgerufen werden, so muss das vorbereitete Wasser so verdünnt werden, dass durch das erwähnte Reagens eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung entsteht. In vier Cylindern von gleicher Grösse vermischt man nun 100 ccm reines Wasser mit 0,2, 0,8, 1,4 und 2 ccm einer Ammoniumchloridlösung, von welcher 1 ccm 0,0005 g

Ammoniak entspricht[1]), und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung. Mit den so hergestellten, verschieden stark gefärbten Flüssigkeiten wird die oben erwähnte Wasserprobe nach einigen Minuten verglichen, indem man die Cylinder neben einander auf eine weisse Unterlage stellt und von oben in sie hineinsieht. Hat man die richtige Menge Ammonchlorid nicht getroffen, so gelingt dies leicht nach einigen Versuchen, da die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt, durch das angegebene Verfahren festgestellt sind.

Eisen, Calcium, Magnesium. Zur quantitativen Bestimmung dieser Körper scheidet man zunächst aus 500 bis 1000 ccm Wasser die Kieselsäure ab. Zweckmässig benutzt man den nach S. 4 erhaltenen festen Rückstand, übergiesst denselben vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt im Luftbade auf 105°, fügt, wenn keine sauren Dämpfe mehr entweichen, verdünnte Salzsäure hinzu und filtrirt nach einigem Digeriren von der zurückbleibenden Kieselsäure ab. Aus dem Filtrat scheidet man bei Siedhitze durch Zusatz von Ammoniak Eisen- und Aluminiumtrihydroxyd ab, filtrirt und wäscht vollkommen aus.

Eisen. Den so erhaltenen Niederschlag löst man in mässig concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, bringt in die Lösung ein Stückchen Zink zur Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsulfat und titrirt letzteres mit $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung.

Calcium. a) Gewichtsanalytisch. Zu dem Filtrat von Eisen- und Aluminiumtrihydroxyd fügt man kochend heiss Ammonoxalat; der entstehende Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd oder durch Abdampfen mit wenigen Tropfen Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

b) Maassanalytisch. Schneller lässt sich nach Kubel die Bestimmung des Calciums ausführen durch Versetzen des Wassers mit einer titrirten Oxalsäurelösung, Hinzufügen von Ammoniak in geringem Ueberschuss und Titriren der nicht zur Abscheidung gelangten Oxalsäure mit Chamäleonlösung. Nach Kubel verfährt man folgendermaassen: Man bringt in ein 300 ccm-Kölbchen 100 ccm Wasser und 25 ccm (oder mehr) $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung, fügt einige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach dem Erkalten füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Filter, bringt 200 ccm des Filtrats in eine weithalsige Kochflasche, versetzt mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf 60° und titrirt mit $^1/_{100}$-Normal-Permanganatlösung. Aus der Anzahl der

---

[1]) 3,147 g bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden zu einem Liter gelöst (1 ccm = 0,001 NH_3) und von dieser Lösung wiederum 50 ccm zu einem Liter verdünnt.

verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung u. s. w. ist durch Rechnung die an Calcium gebundene Menge Oxalsäure und aus dieser der Kalkgehalt zu finden.

Magnesium. Aus dem Filtrat vom Calciumoxalat fällt man in bekannter Weise mittelst Natriumphosphat Ammonium-Magnesiumphosphat und bringt letzteres in Form von $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung.

Härtebestimmung (Calcium- und Magnesiumsalze). Es ist in den meisten Fällen nicht erforderlich, den Gehalt an Calcium und Magnesium gesondert zu bestimmen, sondern es genügt zur Beurtheilung eines Wassers, seine Härte, d. h. den Gesammtgehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen, zu kennen.

Man unterscheidet zwischen Gesammthärte (Härte des ungekochten Wassers), bleibender Härte (Härte des gekochten und durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Wassers) und vorübergehender Härte; letztere ist die Differenz zwischen den beiden ersteren. — Durch die Bestimmung der Gesammthärte erfährt man, wie viel Calcium und Magnesium überhaupt im Wasser vorhanden ist; durch die der bleibenden Härte, wie viel dieser Elemente, hauptsächlich an Schwefelsäure gebunden, nach dem Kochen gelöst bleibt; die Bestimmung der vorübergehenden Härte endlich lässt die Menge des als Carbonat anwesenden Calciums und Magnesiums erfahren.

Die Methoden der Härtebestimmungen beruhen auf der Abscheidung der im Wasser gelösten Erdalkalimetalle und des Magnesiums in Form ihrer unlöslichen fettsauren Salze durch titrirte Seifenlösung, wobei das Ende der Zersetzung sich durch Bildung eines längere Zeit nicht verschwindenden Schaumes zu erkennen giebt. Der Wirkungswerth der Seifenlösung wird durch eine Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalt festgestellt.

Von Clark ist die Bezeichnung der Härte in Graden ausgeführt worden. In Deutschland ist man übereingekommen, die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramme Calciumoxyd (CaO) als Härtegrad zu bezeichnen, während man in Frankreich einen Härtegrad gleich einem Milligramm Calciumcarbonat ($CaCO_3$ = 0,56 CaO), in England gleich $1^3/_7$ mg Calciumcarbonat (= 0,8 CaO) setzt. Die deutschen, französischen und englischen Härtegrade verhalten sich demnach zu einander, wie 10 : 5,6 : 8, oder es entspricht 1° Härte

in Deutschland . . . 10 mg CaO in einem Liter
„ Frankreich . . . . . 8 „ „ „ „ „
„ England . . . . . 5,6 „ „ „ „ „

(oder einer äquivalenten Menge von Magnesiumsalzen).

Methode von Clark (modificirt von Faisst und Knauss[1]). Zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf man einer Seifenlösung, deren

[1]) Ungenau bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesiumverbindungen.

Wirkungswerth so gestellt ist, dass 45 ccm derselben 12 mg CaO in 100 ccm Wasser, also 12 Härtegrade anzeigen.

Die Bereitung und Einstellung der Seifenlösung geschieht auf folgende Weise: 150 Theile Bleipflaster (dasselbe wird durch längeres Kochen von 9 Thln. Olivenöl mit 5 Thln. Bleiglätte erhalten; durch Auskneten mit Wasser wird es von Glycerin befreit) werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Thln. Kaliumcarbonat zu einer gleichförmigen Masse verrieben; letztere wird mit starkem Alkohol ausgezogen; die Lösung filtrirt man und destillirt vom Filtrat den Alkohol ab. Von der zurückbleibenden, auf dem Wasserbade getrockneten Seife löst man darauf 20 Thle. in 1000 Thln. verdünntem Weingeist von 56° Tr. = 0,9213 specif. Gew. auf, bringt 100 ccm Baryumchloridlösung [welche 0,523 g trockenes krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2H_2O$) in einem Liter enthält [1])] in einen Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt und lässt von der alkoholischen Seifenlösung so lange aus einer Bürette hinzufliessen, bis nach kräftigem Durchschütteln ein dichter, weisser Schaum entsteht, welcher sich wenigstens 5 Minuten lang hält. (Es ist dann ein geringer Ueberschuss der Seifenlösung vorhanden.) Man wird hierzu weniger als 45 ccm Seifenlösung gebrauchen und muss letztere daher mit Alkohol von 56° Tr. so weit verdünnen, dass genau 45 ccm Seifenlösung mit 100 ccm Baryumchlorid den charakteristischen Schaum erzeugen.

a) *Bestimmung der Gesammthärte.* Man stellt zweckmässig einen Vorversuch in der Weise an, dass man 20 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Proberöhrchen mit etwa 6 ccm Seifenlösung versetzt und durchschüttelt. Beobachtet man hierbei ein Opalisiren, eine Trübung, einen Niederschlag oder eine schaumige Haut (von Magnesiumsalzen herrührend) auf der Oberfläche der Flüssigkeit, so wendet man zu dem eigentlichen Versuche entweder 100 ccm des nicht verdünnten Wassers oder Gemische von 50, 20 oder 10 ccm des zu prüfenden Wassers mit 50, 80 oder 90 ccm destillirtem Wasser an. Brunnenwässer erfordern fast immer eine Verdünnung, da ihre Härte in den meisten Fällen grösser als 12 ist. — Die Ausführung der Bestimmung geschieht in dem oben erwähnten Stöpselcylinder; anfangs lässt man die Seifenlösung in grösseren Mengen, zuletzt tropfenweise zufliessen; nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man kräftig durch, am besten von oben nach unten, und beobachtet, ob sich der Schaum 5 Minuten lang auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Die Menge der verbrauchten Seifenlösung darf 45 ccm nicht übersteigen.

Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung ersieht man mit Hülfe der nachfolgenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher, im Falle eine Verdünnung des Wassers vorgenommen wurde, mit den entsprechenden Coefficienten zu multipliciren ist.

---

[1]) 100 ccm dieser Lösung enthalten eine 0,012 g CaO äquivalente Menge Baryumchlorid und entsprechen 12 deutschen Härtegraden.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die der verbrauchten Menge Seifenlösung entsprechenden Härtegrade angiebt.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,25 Härtegrad.

11,3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,26 Härtegrad.

22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,277 Härtegrad.

33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,294 Härtegrad.

43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung beträgt bis hierher 0,31 Härtegrad.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Härtegrade der verbrauchten Menge Seifenlösung nicht genau proportional sind, dass also beispielsweise 22,5 ccm Seifenlösung nicht einer Härte von 6 Graden entsprechen.

Der Gebrauch der Tabelle ist unschwer zu verstehen. Findet sich die Anzahl der bei einem unverdünnten Wasser verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung in der Tabelle nicht verzeichnet, so wählt man die der gefundenen Zahl nächst niedere, notirt den der letzteren entsprechenden Härtegrad, multiplicirt die Differenz zwischen der gefundenen Zahl und der Zahl der Tabelle mit dem zunächst darunter angegebenen Bruchtheil des Härtegrades, welcher der Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht, und addirt das erhaltene Product den notirten Härte-

graden hinzu. Sind z. B. 38 ccm Seifenlösung verbraucht, so ist der Härtegrad dieses Wassers nach der Tabelle = 9,5 + (38 — 36,7) × 0,294 = 9,5 + 0,38 = 9,88.

b) *Bestimmung der bleibenden Härte.* Behufs Abscheidung der als „Bicarbonate" gelösten Erdalkalimetalle verfährt man wie S. 12 (bei der maassanalytischen Methode der Schwefelsäurebestimmung) angegeben. Man erhält 300 bis 500 ccm Wasser mindestens $^1/_2$ Stunde lang in einem geräumigen Kolben im lebhaften Kochen, ersetzt das verdampfte Wasser einige Male durch destillirtes, füllt darauf wieder auf das erste Volumen auf und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag einigermaassen abgesetzt hat, in ein trockenes Gefäss. In 100, bezw. 50 oder 20 ccm des so vorbereiteten Wassers bestimmt man die Härte in gleicher Weise, wie unter a) angegeben ist.

Methode O. Hehner. O. Hehner verwirft die Bestimmung der Härte mittelst Seifenlösung gänzlich, er bedient sich, namentlich bei der Untersuchung magnesiareicher Wasser, titrirter Säure. Seine Methode erfordert: 1) eine Säurelösung, welche durch Verdünnen von 20 ccm Normal-Schwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 Liter) zu einem Liter erhalten wird; 2) eine Sodalösung, welche 1,06 g reines, frisch geglühtes Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser enthält. — 1 ccm Säure sättigt 0,001 g $CaCO_3$, während 1 ccm der Sodalösung dieselbe Menge Calciumcarbonat, bezw. eine äquivalente Menge Magnesiumcarbonat zur Abscheidung bringt. Gleiche Volumina beider Lösungen neutralisiren einander.

Die Bestimmung der vorübergehenden Härte geschieht, indem man 100 ccm Wasser mit Phenacetolin oder Methylorange versetzt, nahe zum Kochen erhitzt und mit Normalsäure neutralisirt. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der letzteren entspricht 1° „vorübergehender" Härte. Zu weiteren 100 ccm wird von der titrirten Sodalösung ein Ueberschuss gegeben und die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig, frisch gekochtem, destillirten Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt, drei- bis viermal mit wenig Wasser ausgewaschen und die klare Lösung heiss mit Säure titrirt. Zieht man die Anzahl Cubikcentimeter verbrauchter Säure von derjenigen der hinzugegebenen Soda ab, so ergiebt die Differenz die bleibende Härte.

Organische Stoffe. So leicht der qualitative Nachweis der organischen Substanzen im Wasser ist (Eintrocknen eines grösseren Volumens, gelindes Glühen des Rückstandes und Beobachtung einer eintretenden Bräunung oder Schwärzung), so schwierig ist ihre quantitative Bestimmung. Weder kennt man bis jetzt ein Verfahren, welches die Gesammtmenge der organischen Verbindungen zu bestimmen gestattet, noch besitzen wir eine Methode, um aus der Ermittelung einzelner Bestandtheile derselben ihre Gesammtmenge berechnen zu können, weil mit dem Begriff „organische Substanz" verschiedene Dinge benannt

werden, welche je nach der Methode, die zu ihrer Bestimmung diente, wechseln. Es dürfte sich daher empfehlen, die Benennung „organische Substanz" ganz fallen zu lassen und bei den analytischen Ergebnissen an ihre Stelle die Angabe der Menge des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs treten zu lassen. Zwar bedürfen verschiedene organische Stoffe zu ihrer Oxydation verschiedene Mengen Sauerstoff und die erhaltene Zahl ist kein Ausdruck für die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Materie, aber man erhält auf diese Weise Vergleichszahlen, auf Grund derer eine Beurtheilung des Wassers hinsichtlich seiner Brauchbarkeit möglich ist; denn es steht unzweifelhaft fest, dass die stärkere oder geringere Oxydirbarkeit des Wassers in nachweisbarem Zusammenhang mit der mehr oder weniger schädlichen Wirkung desselben steht.

Wir begnügen uns, im Folgenden die von Kubel ausgearbeitete Methode mitzutheilen.

Methode Kubel. Dieselbe beruht auf Ermittelung des zur Oxydation der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe erforderlichen Menge Sauerstoffs. Letzterer wird einer titrirten Kaliumpermanganatlösung entnommen. — Das Verfahren führt man in folgender Weise aus: 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und mit $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit auch bei dem nun folgenden Kochen roth gefärbt erscheint. Man lässt etwa 5 Minuten lang sieden, setzt 10 ccm $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung hinzu und titrirt den Ueberschuss der letzteren mit Chamäleonlösung zurück. Von der Gesammtmenge der verbrauchten Permanganatlösung zieht man die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und berechnet nun die Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation der organischen Stoffe erforderlich gewesen ist. (1 ccm $KMnO_4$-Lösung = 0,00008 g Sauerstoff.) Sind grössere Mengen Salpetrigsäure zugegen, so muss die Bestimmung derselben nach der, Seite 5 angegebenen, Methode vorgenommen und die diesem Säuregehalte entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung von der eben gefundenen Gesammtmenge in Abzug gebracht werden.

Die $^1/_{100}$-Normal-Oxalsäurelösung erhält man durch Auflösen von 0,63 g reinster Säure zu einem Liter. Die mit dieser Oxalsäurelösung gleichwerthige Chamäleonlösung wird dargestellt durch Auflösen von 0,32 g krystallisirtem Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser und Verdünnen dieser Lösung in der Weise, dass 20 ccm hinreichen, um in 20 ccm der Oxalsäurelösung eine schwach röthliche Färbung hervorzurufen.

Bachmeyer[1]) empfiehlt 100 ccm Wasser mit 10 ccm Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 : 4 Thle. H_2O) zu versetzen und mit Chamäleonlösung zu

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1884, S. 356.

titriren; die Zeit des Kochens aber auf 30 Minuten auszudehnen. Von dem erhaltenen Ergebnisse ist diejenige Verbrauchszahl an $KMnO_4$ in Abzug zu bringen, welche sich bei einem Versuche mit reinstem destillirtem Wasser bei 30 Minuten langem Kochen unter sonst gleichen Bedingungen ergiebt.

Mikroskopische Prüfung. Die mikroskopische Prüfung des Wassers ist für manche Verwendungen desselben (Bierbrauerei, Spiritusfabriken etc.) ohne Zweifel von hoher Wichtigkeit und grossem Werthe. Allein die bis jetzt üblichen Methoden sind sämmtlich so mangelhaft, dass Irrungen und Täuschungen bei der Untersuchung nicht ausgeschlossen sind, auch wenn der Analytiker dieselbe unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt hat.

Keime von Organismen aller Art, welche die Atmosphäre erfüllen und mit der Luft überall hindringen, lassen sich auch durch die sorgfältigsten Vorkehrungen von den zu füllenden Gefässen, den Objectträgern des Mikroskops, den Luftbädern u. s. w. nicht fernhalten, und der Untersuchende, welcher bei Deutung der im Mikroskop gesehenen Bilder nicht mit der grössten Sachkenntniss ausgerüstet ist, wird schwerlich im Stande sein zu entscheiden, ob das, was er nach Vornahme mannigfacher Handhabungen endlich mittelst des Mikroskopes sieht, wirklich dem Wasser ursprünglich angehört hat, oder ob es durch alle möglichen Zufälligkeiten erst in das Wasser gelangt ist. Es sollten deshalb mikroskopische Wasseruntersuchungen nur von dem unternommen werden, welcher sich im vollen Besitz der dazu nöthigen Kenntnisse weiss (Stohmann).

Das grobe, in vielen Fällen angewendete Verfahren (Bischof-Fischer) besteht in Folgendem: Man bedient sich kleiner, wasserdichter Glaszellen, welche aus einem Objectglase (als Boden) und aus einem 10 bis 12 mm langem Stück einer etwa 16 mm weiten Glasröhre (als Wandung) hergestellt werden. In eine solche, sorgfältig gereinigte, Zelle bringt man 1 ccm des zu prüfenden Wassers und lässt dasselbe unter dem Recipienten einer Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure fast zur Trockne verdunsten. Nach Entfernung des Glasringes untersucht man den Rückstand unter dem Mikroskop bei steigender Vergrösserung (100- bis 800-fach).

Ausser den Krystallen der im Wasser gelöst gewesenen Salze wird man niedere Organismen, nicht selten noch mit deutlicher Bewegung, Pilzfäden und oft lebhaft roth und blau gefärbte organische Substanzen beobachten.

Harz[1]) füllt mit dem zu untersuchenden Wasser Glasflaschen (welche zuvor mit Alkohol, concentrirter Schwefelsäure oder Aether und darauf mehrere Male mit dem Wasser ausgespült sind) zu etwa einem Drittel oder bis zur Hälfte, lässt dieselben gut verschlossen zwei bis drei Wochen stehen, um den vorhandenen Organismen Gelegenheit zu geben, sich zu entwickeln und zu vermehren und untersucht darauf den Bodensatz.

[1]) Zeitschr. f. Biologie **12**, 82.

Grenzwerthe [1]). Man hat versucht für die verschiedenen im Wasser vorkommenden Substanzen Grenzwerthe aufzustellen und ist hierbei, bezüglich der Verwendung des Wassers zu Genusszwecken, zu folgenden Ergebnissen gelangt.

a) Organische Stoffe. 100000 Thle. Wasser sollen nicht mehr als 0,6 bis 0,8, höchstens 1 Thl. Kaliumpermanganat reduciren.

b) 100000 Thle. eines guten Wassers dürfen

1) nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Thle. Salpetersäure (N_2O_5),
2) „ „ „ 2 „ 3 „ Chlor (Cl),
3) „ „ „ 8 „ 10 „ Schwefelsäure (SO_3),
4) keine oder nur nicht bestimmbare Spuren von Ammoniak (NH_3) und Salpetrigsäure (N_2O_3) enthalten und dürfen
5) nicht mehr als 50 Thle. feste Rückstände beim Verdampfen hinterlassen.

c) Die Härte soll nicht mehr als 18 bis 20 deutsche Härtegrade betragen.

Reichardt [2]) hat, um die Zulässigkeit von allgemeinen Grenzwerthen zu prüfen, Mittelzahlen für die Bestandtheile der, verschiedenen Gebirgsformationen entstammenden, reinen, d. h. von ungehörigen Zuflüssen bewohnter Orte etc. freien, natürlichen Wasser aufzustellen sich bemüht. Seine Untersuchungen haben ihn zu folgenden Ergebnissen geführt:

100000 Thle. Wasser enthalten im Mittel

a) der Granitformation entstammend

feste Rückstände	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Härte
10,15	0	0,15	0,59	2,84	1,09	4,35

dieselben reduciren 0,2 bis 0,25 Thle. Kaliumpermanganat;

b) der Formation des bunten Sandsteins angehörend

18,9	0,22	0,60	1,0	5,44	2,17	8,45

dieselben reduciren 0,2 Thle. Kaliumpermanganat;

c) der Formation eines dolomitischen Muschelkalkes entstammend

41,88	0,23	0	Spur – 0,34	14,0	6,5	23,1

sie reduciren 0,1 Thle. $KMnO_4$;

d) einer Gypsquelle entnommen

236,5	0	1,61	110,8	76,6	12,3	92,75

e) einer Thonschieferformation entstammend

10,8	0	0,6	1,02	2,57	0,6	3,4

dieselben reduciren 0,4 bis 0,45 Thle. $KMnO_4$.

---

[1]) Nach Kubel-Tiemann, Anleitung etc.

[2]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers etc., Halle 1880.

Diese Zahlen überschreiten die vorhin aufgestellten Grenzwerthe nur in einzelnen Fällen, bezüglich der festen Rückstände, der Schwefelsäure und der Härte; sie verlieren jedoch durch diese Ausnahmen nicht an Werth, sondern beweisen, dass bei Beurtheilung eines Wassers die Berücksichtigung der Gebirgsformation, welcher das betreffende Wasser entstammt, äusserst wichtig ist.

Ein eng begrenzter Zahlenwerth für die Brauchbarkeit eines Wassers zu gewerblichen Zwecken lässt sich nicht aufstellen, da diese Zwecke selbst zu verschiedener Natur sind. Nur soviel kann als feststehend angenommen werden, dass ein weiches, an festen Rückständen armes Wasser in den meisten Fällen das brauchbarste sein wird. Bei Wasser, welches z. B. als Kesselspeisewasser Verwendung finden soll, ist jedoch nicht allein auf seine Härte, sondern zugleich auf etwaige andere Salze Rücksicht zu nehmen, welche bei hohem Druck und hoher Temperatur ätzend auf Metallflächen wirken können; hierher zählen Verbindungen des Calciums, des Magnesiums und des Aluminiums, sobald sie als Nitrate, bezw. als Chloride auftreten. Die Verwendung eines solchen Wassers zu gedachtem Zwecke ist jederzeit in Frage zu stellen.

II.

Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile.

Uebersicht. Von den festen Brennmaterialien ist Steinkohle dasjenige, welches seiner, aus den äusseren Merkmalen nicht genügend genau erkennbaren Beschaffenheit halber, ferner wegen der wechselnden Zusammensetzung und des wechselnden Gehalts an Verunreinigungen, welche die Verwendbarkeit zu diesem oder jenem Zweck bedingen, am häufigsten untersucht wird und untersucht werden muss. Aus diesem Grunde sind die nachstehend besprochenen Untersuchungsmethoden zunächst auf Steinkohle bezogen, und hinterher jedesmal diejenigen Modificationen angegeben, welche die betreffenden Methoden bei etwaiger Anwendung auf andere Brennmaterialien zu erleiden haben.

Eine chemische Untersuchung von Holz kommt wohl kaum in der Technik vor, es sei denn, es handle sich um Ermittelung der Ausbeute an Destillationsproducten, also um Fabrikationsversuche im Kleinen, welche in diesem Abschnitte jedoch nicht besprochen werden. Von praktischem Interesse könnte allenfalls die Kenntniss des den Heizwerth beeinflussenden Feuchtigkeitsgehaltes sein, welcher bei rechtzeitig gefälltem Holz 20 bis 25 Proc. zu betragen pflegt. Durch künstliches Trocknen lässt sich der Wassergehalt bis auf 10 Proc. herabdrücken, der Heizwerth vermindert sich aber durch Trocknen bis zur beginnenden Bräunung des Holzes. Derselbe ist abhängig von der Dichte; Tannenholz enthält etwa $^1/_4$ weniger Holzsubstanz als ein gleiches Volumen Nussbaumholz. Leichte Hölzer geben kurz andauernde Hitze und lange Flamme und sind daher für keramische Industrien gut verwendbar, schwerere Hölzer geben intensivere Hitze, kurze Flamme, mehr Glühfeuer.

Die Qualität von Holzkohlen lässt sich nach der äusseren Beschaffenheit beurtheilen. Gute Holzkohlen müssen, auf harte Unterlage fallen gelassen, klingen und dürfen nicht stark abfärben. Sie müssen

ohne Rauch und in kleinen Stücken ohne Flamme verbrennen. Der Aschengehalt beträgt etwa 2 bis 3 Proc. Auch in gut ausgebrannten Holzkohlen sind noch 1 bis 2 Proc. Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; in längere Zeit aufbewahrten etwa 12 Proc. hygroskopisches Wasser.

Die Untersuchung der gasförmigen Brennstoffe — Generatorgase — sowie der Rauchgase ist in einem besonderen Capitel dieses Abschnittes (S. 97) abgehandelt worden.

Die Untersuchung selbst. Vorbereitende Handhabungen. *Probenahme.* Die Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe ist von grösster Bedeutung, denn die genauesten Bestimmungen sind für die Praxis von illusorischem Werth, wenn bei der Probenahme der Ungleichartigkeit des Materials nicht genügend Rechnung getragen worden ist. Ungleichartig aber sind Stein- und Braunkohle (von Torf nicht zu reden), ja selbst Koks oft in viel höherem Grade als man bei oberflächlicher Betrachtung anzunehmen geneigt ist. Nicht allein die oft äusserst ungleichmässige Vertheilung der mineralischen Verunreinigungen (bei Steinkohlen als Brandschiefer, Schwefelkies u. s. w. mit blossem Auge erkennbar) kommt hierbei in Betracht, sondern auch die Ungleichartigkeit (die „Differenzirung") der Steinkohlensubstanz selbst, welche bei Kohlen gewisser Flötzpartien (namentlich den Gaskohlen) höchst auffällig zu Tage tritt. Die Kohlen der genannten Gattung bestehen häufig aus zwei parallel gelagerten verschiedenen Kohlenarten, welche der Kohle im Ganzen ein — von der allgemeinen Schieferstructur abgesehen — gestreiftes Ansehen geben.

Die eine der beiden Kohlenarten [1]), die „Glanzkohle", besitzt Glasglanz und grosse Spaltbarkeit, die andere dagegen, die „Mattkohle", ist höchstens schwach fettglänzend und besitzt keine Spaltbarkeit. Meist ist sie von feinen Glanzkohlenschnüren durchzogen und geht, wo diese mehr und mehr zurücktreten, in die typische Cannelkohle über. Die Mattkohle ist öfter aschenhaltiger, als die Glanzkohle (während das Umgekehrte weit seltener der Fall ist) und wird wegen der äusseren Aehnlichkeit mit Brandschiefer nicht selten mit diesem verwechselt. Sie ist fast ausnahmslos reicher an flüchtigen Bestandtheilen (an s. g. „disponiblem Wasserstoff") als die Glanzkohle und daher die für die Gaserzeugung werthvollere. Zu diesen beiden Hauptkohlenarten gesellt sich noch eine dritte: die leicht zerreibliche abfärbende „Faserkohle", welche, ihrem Aussehen entsprechend, auch den Namen „mineralische Holzkohle" führt. Auf diese ist, obwohl sie nur einen geringen Bruchtheil der ganzen Kohlenmasse ausmacht, bei der Probenahme doch insofern Rücksicht zu nehmen, als sie sich wegen ihrer Weichheit in der Feinkohle in grösseren Mengen vorfindet. Die „Faserkohle" wird,

[1]) Vergl. Muck, Grundzüge und Ziele der Steinkohlen-Chemie, Cap. V, S. 31 ff.

weil selbst nicht backend oder sinternd, als unliebsame Begleiterin der Backkohle angesehen, da sie die Erzeugung grösserer Koksstücke erschwert.

Eine allgemein gültige Norm für die Probenahme kann nicht aufgestellt werden. An der Gewinnungsstelle lässt sich leicht eine gute Durchschnittsprobe durch Heraushauen eines Schlitzes quer durch die Mächtigkeit eines Flötzes erhalten, wobei man sich vor Verunreinigung der Probe durch „Nachfall" nach Möglichkeit zu hüten hat. Der Probenahme von Halden oder Waggons stehen erheblichere Schwierigkeiten entgegen, zumal wenn das Fördergut sehr stückreich, oder gar ein ungleichmässiges Gemenge von Kohlen verschiedener Flötze ist. Je genauer die Probenahme erfolgen soll, desto grössere Mengen müssen in Arbeit genommen werden.

Bei Probeziehen von Koks ist die sehr ungleiche Dichte von Mittel-, Fuss- und Kopfschicht zu berücksichtigen, ferner auch der Umstand, dass die äusseren Theile in Folge von Abbrand nicht unerheblich aschenreicher zu sein pflegen als die inneren. Man wird daher von den säulenförmigen Stücken, in welche die Koks in der Regel spalten, die Probe möglichst durch Längstheilung gewinnen, noch besser aber die ungetheilten Stücke zerkleinern.

Zerkleinerung. Wenn nicht grössere Zerkleinerungsvorrichtungen zu Gebote stehen, durch welche die ganze zuerst erhaltene grosse Probe auf einen ziemlichen Feinheitsgrad gebracht und gemischt werden kann, so breitet man dieselbe nach vorläufiger Zerkleinerung und gehörigem Durchschaufeln flach aus, bringt sie durch systematisch fortgesetzte Theilung auf ein immer kleineres Quantum, welches schliesslich auf den für die Untersuchung erforderlichen Feinheitsgrad gebracht wird. Bei Torf und lignitischen Braunkohlen wird dies oft nur durch Schneiden oder Raspeln gelingen, während man bei spröden Materialien (Steinkohle, dichter Braunkohle, Koks) mit jeder Stossvorrichtung oder Mühle, mit oder ohne Zuhülfenahme von Sieben, den gewünschten Zweck erreicht. In jedem Falle ist sorgfältig darauf zu achten, dass von dem mit der Zerkleinerung beauftragten Arbeiter auch die ganze Probe in Pulver verwandelt wird und nicht etwa der Zerkleinerung mehr widerstehende Antheile des Probegutes beseitigt werden. Ebenso ist eine Verstäubung thunlichst zu vermeiden, da auch hierdurch eine theilweise Separation verschieden zusammengesetzter Bestandtheile (s. oben Faserkohle) bewirkt werden kann [1]). Weit empfehlenswerther als Mörser, namentlich zur Bewältigung grösserer Massen und für den viel härteren Koks sind Hartgussplatten von etwa 1 qm Fläche, 3 cm Dicke und mit angegossenem

[1]) Für spröde, jedoch nicht all zu harte Materialien (wie Koks) sehr empfehlenswerthe, leicht zu handhabende, reinlich und geräuschlos arbeitende Mühlen werden von Peugeot frères in Valentigney verfertigt.

verstärkendem Rand und Diagonalleisten versehen. Auf solchen Platten, welche zugleich zum Durchmischen und Ausbreiten dienen, zerkleinert man mittelst eines Hartgussstempels von etwa 10 qcm Bodenfläche und 6 cm Dicke das Probegut, welches dann zweckmässig durch eine nudelholzartig beschaffene Hartgusswalze auf weiteren Feinheitsgrad gebracht wird.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Dieselbe geschieht unter Anwendung von Alkohol, weil derselbe das Material leicht benetzt, die Entfernung eingeschlossener Luft daher keine Schwierigkeiten bietet und weil das störende Obenaufschwimmen von Substanz vermieden wird.

Ein sehr empfehlenswerther Apparat ist der von Dr. Geissler (Bonn) construirte und von demselben zu beziehende Pyknometer. Der Stöpsel der mittleren weithalsigen Oeffnung trägt einen Thermometer. Der zweite engere, ebenfalls durch eingeschliffenen Stopfen verschliessbare Hals ist mit einer Marke versehen, welche den jedesmaligen Stand der zum Versuch dienenden Flüssigkeit bezeichnet. Die zur Bestimmung erforderlichen Daten sind: 1) Das Gewicht des mit Alkohol gefüllten Instrumentes $= p$, 2) das Gewicht des Alkohol und Substanz enthaltenden Instrumentes $= P$, 3) das Gewicht der Substanz $= S$, 4) das specifische Gewicht des zum Versuch dienenden Alkohols $= A$. Das specifische Gewicht der Substanz ergiebt sich aus der Gleichung:

$$G = \frac{S}{(p + S) - P} \cdot A.$$

(Man bestimmt das Gewicht S durch Wägen der die Substanz als grobes Pulver enthaltenden Röhre vor und nach dem Einfüllen in den Pyknometer.)

Bestimmung der Feuchtigkeit, der Hygroskopicität und des Imbibitionsvermögens. Da aus den rohen Brennstoffen, namentlich Stein- und Braunkohlen, schon bei niedrigen Wärmegraden Kohlenwasserstoffe entbunden werden, so darf die Trocknung der feingepulverten Substanz nicht bei einer 100° übersteigenden Temperatur geschehen und auch dann nicht allzu lange fortgesetzt werden. Bei lange fortgesetztem und stärkerem Erhitzen kann eine durch Sauerstoffaufnahme bedingte Gewichtszunahme eintreten. (Von der dadurch herbeigeführten Veränderung der Steinkohlen hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen wird weiter unten die Rede sein.)

Gepulverte Steinkohlen enthalten in lufttrockenem Zustande selten mehr als 2, höchstens 3 Proc. Feuchtigkeit, zu deren Austreibung drei- bis vierstündiges Erhitzen (auf 100°) ausreichend ist.

Bei Braunkohlen und Torf, welche in staubtrockenem Zustande bis 20 Proc. Feuchtigkeit enthalten können, ist das Trocknen länger fortzusetzen und nach 5 bis 6 Stunden wiederholtes Wägen räthlich. Bei genauen Feuchtigkeitsbestimmungen, wie sie neben der Elementaranalyse

auszuführen sind, ist die Wägung von 1 bis 2 g zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern vorzunehmen, da Kohle und Torf in getrocknetem Zustande mehr oder weniger hygroskopisch sind.

Trockener Koks ist sehr wenig hygroskopisch und nimmt aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nicht mehr als etwa 2 Proc. davon auf; ganz nass sich anfühlende Koks verlieren als grobes Pulver beim blossen Liegen an der Luft innerhalb 12 bis 24 Stunden ihre Feuchtigkeit bis auf 1 Proc. und weniger. Hierauf ist bei der in der Praxis (bei Verladung und Abnahme) häufig vorkommenden Bestimmung des (nicht hygroskopischen) beim Ablöschen aufgesaugt gebliebenen Wassers (Imbibitionswassers) Rücksicht zu nehmen. Die Koksproben, in welchen Wasserbestimmungen vorgenommen werden sollen, dürfen weder lange aufbewahrt, noch weiter als bis auf etwa haselnussgrosse Stücke zerkleinert werden. Die Nässprobe wird am besten mit einer grösseren Quantität ausgeführt. Man wägt auf einer 1 cg noch angebenden Wage 100 bis 200 g Koks in einer tarirten Porcellanschale ab und erhitzt längere Zeit auf einem Luft- oder Sandbade, dessen Temperatur auf etwa 200° steigen darf, da hierbei ausser Wasser nichts ausgetrieben wird und bestimmt die Gewichtsabnahme nach dem Erkalten. Auf die Ungleichartigkeit der Koks wurde bereits auf Seite 25 aufmerksam gemacht. Der verschiedenen Dichtigkeit der einzelnen Partien entspricht sehr verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit, wie folgender Versuch zeigt.

Annähernd gleich grosse (faustgrosse) gewogene Stücke wurden ½ Stunde lang in heissem Wasser untergetaucht, sodann auf Trichtern abtropfen gelassen, nach verschiedenen Zeiträumen wurde der Wassergehalt — also das jedesmalige Mehrgewicht gegen die trockenen Koks — bestimmt. Das Ergebniss war folgendes:

	Dichte Koks	Schaumkoks (Kopfstück)
	enthielten nach:	
1 Stunde	= 13,10 Proc. Wasser	31,96 Proc. Wasser
12 Stunden	= 9,53 „ „	26,23 „ „
36 „	= 7,64 „ „	17,22 „ „

Es kann unter Umständen von Interesse sein, bei Kohle und Torf die Aufnahmefähigkeit für wirklich hygroskopisches Wasser zu kennen. Man ermittelt dieselbe in der Weise[1]), dass man entweder die bei 100° getrocknete Substanz in eine theilweise mit angefeuchtetem Papier gefüllte Glocke bringt und darin bei 15° C. verweilen lässt, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt, oder dass man die Gewichtsabnahme der mit Feuchtigkeit gesättigten Substanz durch Trocknen bei 100° bestimmt. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Versuche ausgeführt

[1]) Richter, Preussische Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, 19, 87.

werden, muss stets nahezu die gleiche bleiben, da sich andernfalls Wasser auf der Substanz niederschlägt.

Es ist zu berücksichtigen, dass unreine d. h. an thonigen Aschenbestandtheilen reiche Kohlen beträchtlich mehr Wasser aufnehmen als reine Kohle.

Bestimmung der Asche[1]. Unter „Asche" ist hier nicht der beim Verheizen verbleibende, noch unverbrannte Kohlensubstanz enthaltende (wenn geschmolzen auch wohl Schlacke genannte) Rückstand — also nicht die „praktische Asche" — verstanden, sondern die Summe der bei vollständiger Verbrennung verbleibenden Mineralsubstanzen. In kohlenfreier Asche können folgende mineralische Verbindungen enthalten sein: 1. Freie (in Alkalicarbonaten und -Hydroxyden theilweise lösliche) Kieselsäure, 2. Eisenoxyd, [3. Manganoxyde (in Steinkohlenaschen selten)], [4. Baryum, als Sulfat bis jetzt wohl nur in schlesischen Kohlenaschen nachgewiesen], 5. Aluminium, als Silicat, 6. Eisenoxyd, als Silicat, 7. Calcium, als Silicat, 8. Magnesium, als Silicat, 9. Alkalien, als Silicate, 10. Eisenoxydsulfat, 11. Calciumsulfat, [12. Baryumsulfat] (s. 4), [13. Calciumcarbonat], [14. Magnesiumcarbonat], [15. Eisenoxydphosphat], 16. Calciumphosphat, 17. Calciumsulfid, 18. Eisensulfid.

Je nach Dauer und Grad der Erhitzung und Luftzuführung können mehrere, auch mit dem gleichartigsten Material vorgenommene Aschenbestimmungen Abweichungen zeigen, welche sich daraus erklären, dass 1. Calciumcarbonat mehr oder weniger in Oxyd, in Sulfat oder Silicat verwandelt wird, 2. Sulfate in wechselnder Menge zu Sulfiden reducirt werden, 3. Sulfide Schwefel verlieren oder in Sulfate übergehen und diese wiederum Schwefeltrioxyd verlieren und Oxyde zurücklassen. — Differenzen von mehr als 0,2 Proc. sind bei gleichartigen Proben nur bei aussergewöhnlich schwefelreichen (6 Proc.) Kohlen zu erwarten. Sonst schwanken die Aschenresultate, wenn nur die Einäscherung unter Vermeidung jeglicher Verluste geschieht und eine vollständige ist, innerhalb engerer Grenzen.

Diesen beiden Bedingungen ist sehr leicht zu genügen bei Torf und Braunkohlen, welche leicht entzündlich und wenig oder nicht backend, bei gelindem Erhitzen ins Brennen gerathen und oft zunderartig verglimmen. Ganz anders verhalten sich fast alle Steinkohlen, welchen, selbst in feiner Pulverform angewandt, beim Beginn des Erhitzens ein „Spritzen" eigen ist. Es ist dies eine Verlustquelle, welche man entweder durch Vornahme der Einäscherung (von 1 bis 3 g) im bedeckten Tiegel oder in einer flachen Platinschale und durch sehr vorsichtiges Anwärmen der aufs Feinste gepulverten Probe über sehr kleiner Flamme (Bunsen'schen Flammenverbreiter) oder auf einem langsam zum Glühen erhitzten Eisenblech umgeht. Durch diese anfänglich nur

[1]) Vergl. Dr. F. Muck, Ueber Steinkohlenasche. Ad. Stumpf, Bochum 1878.

schwache Erhitzung wird nicht nur dem Verluste durch Spritzen vorgebeugt, sondern bei backenden Kohlen auch die Entstehung von Koks vermieden. Ist die Koksbildung einmal eingetreten, so gelingt das völlige Einäschern über der Glühlampe nur sehr schwer. Jede (noch so stark backende) Kohle büsst durch die bei längerer schwacher Erhitzung erfolgende Entgasung (und Sauerstoffaufnahme) die Fähigkeit zu backen gänzlich ein, und lässt sich dann bei meist nur schwacher Glühhitze verhältnissmässig rasch einäschern. — Bei Anwendung von Muffelöfen ist es aus den erwähnten Gründen räthlich, die Kohlenproben in die kalte Muffel einzusetzen und dann langsam anzuwärmen. Etwaige unverbrannt gebliebene Antheile lassen sich unschwer durch Befeuchten mit Alkohol, welcher die Asche leicht benetzt und durch Abbrennen sich bequem wieder entfernen lässt, als schwarze oben schwimmende Partikel erkennen. Das Befeuchten mit Alkohol bietet auch noch den weiteren, nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die oft sehr locker liegende Asche sich nach dem Befeuchten an die Wandungen des Glühgefässes fester anlegt, wodurch die völlige Veraschung erheblich beschleunigt wird. Ohne Beachtung vorstehender Vorsichtsmaassregeln erhält man leicht viel zu hohe Resultate[1]). Im Muffelofen sind Porcellangefässe anwendbar. Man vermeide beim Arbeiten mit Gaslampen ein Berussen der Platingefässe und, wenn eine Berussung eingetreten ist, das Abreiben dieser Stellen, ohne das Gewicht des Gefässes (nach Wägung mit der Asche) zu controliren. An den Stellen nämlich, wo sich durch Dissociation von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff (Russ) abgeschieden hat, tritt eine Disgregation des Platins ein, was sich durch Bildung eines schwarzgrauen, aus feinpulverigem Platin bestehenden Beschlages zu erkennen giebt. Die durch Abreiben desselben veranlasste Gewichtsabnahme kann sehr erheblich sein. Es versteht sich von selbst, dass man bei zweifelhaftem Aussehen von Aschen sich durch wiederholte Wägungen der Gewichtsconstanz versichert. Manche Brandschieferpartikelchen behalten hartnäckig eine dunkle Farbe und verlieren nach heftigem und anhaltendem Glühen nicht merklich an Gewicht.

Bei Aschenbestimmung in Koks hat man keinerlei Verluste vorgedachter Art zu befürchten. Die Veraschung erfordert jedoch eine viel bedeutendere Hitze als bei Kohlen und ist deshalb Einäscherung in der Muffel[2]) (Fig. 2, a. f. S.) vorzuziehen. In Ermangelung eines Muffelofens führt man das in einem Schiffchen befindliche Kokspulver in ein Verbrennungsrohr ein und verbrennt dasselbe im Sauerstoffstrome.

Nach J. Löwe (Zeitschr. f. anal. Chemie 20, 223) ist auch das folgende Verfahren der Einäscherung im Tiegel empfehlenswerth.

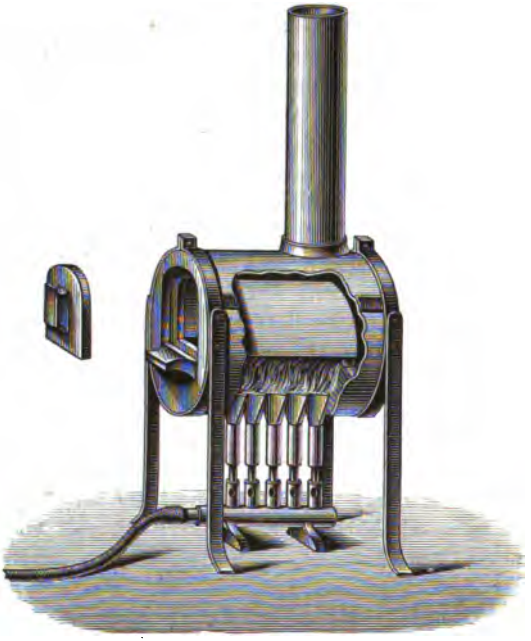
---

[1]) Belege dafür vergl. Muck, Ueber Steinkohlenasche etc. S. 10.

[2]) Sehr zweckmässige, durch Gas heizbare Muffelöfen werden in Frankreich verfertigt und seit einigen Jahren auch in Deutschland (Marquart's Lager chemischer Utensilien — C. Gerhardt — in Bonn) zum Preise von 50 Mark verkauft.

Man versieht einen schwach gewölbten Deckel aus gebranntem Thon (auch wohl Asbestpappe, Ref.) von 12 bis 14 cm Durchmesser in der Mitte mit einem Kreisausschnitt, in welchen sich der Platintiegel bis zu $^3/_4$ seiner Höhe möglichst schliessend einsetzt. Den Dekel stellt man schräg auf den Glühring in solcher Höhe, dass der Bodenrand des dann eingelegten Tiegels oben von der Spitze des inneren Flammenkegels berührt wird, während der äussere Flammentheil den Tiegel umspült. Bei solcher Anordnung strömen die heissen Gase grossentheils mit der

Fig. 2.



Neigung des Deckels nur unter schwächerer Strahlung nach dessen Peripherie unterhalb ab, während die äussere Luft in paralleler Richtung oberhalb des Tiegels zufliesst. Bei der beschriebenen Einäscherungsart ist auch die Gefahr des Emporwirbelns und Verlustes leichter Kohlen- oder Aschentheile durch den Auftrieb der Gase sehr eingeschränkt.

Analyse der Asche. Für die Praxis ist die Kenntniss der Zusammensetzung der Kohlen- und Koksasche in besonderen Fällen von Wichtigkeit. Wie verschieden dieselbe bei Steinkohlen- resp. bei Koksaschen überhaupt sein kann, zeigen die nachfolgenden Beispiele:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselsäure . .	60,230	45,130	27,365	10,639	1,700
Thonerde . . .	31,360	22,470	22,552	15,224	2,210
Eisenoxyd . . .	6,960	25,830	46,900	51,366	60,790
Kalk	1,080	2,800	2,686	12,298	19,220
Magnesia . . .	0,350	0,520	—	6,702	5,030
Kali	0,110	0,600	0,300	n. best.	0,350
Natron	—	0,280	0,237	„	0,080
Schwefelsäure .	0,240	2,370	Spur	2,103	10,710
Phosphorsäure .	n. best.	n. best.	0,541	0,390	n. best.
	99,730	100,000	100,583	98,722	100,090

Aus der Nebeneinanderstellung der nachstehenden Steinkohlenasche-Analysen 1. bis 4. — Kohlen von vier über einander liegenden Flötzen derselben Zeche — ist ferner die wechselnde Zusammensetzung der Asche von Kohlen derselben Lagerstätte zu ersehen.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure . .	27,365	10,639	6,676	4,656
Thonerde . . .	22,552	15,224	14,127	7,651
Eisenoxyd . . .	46,900	51,366	74,800	55,422
Kalk	2,686	12,985	3,121	21,372
Magnesia . . .	—	6,702	—	9,823
Kali	0,300	n. best.	n. best.	n. best.
Natron	0,237	„	„	„
Schwefelsäure .	Spur	2,103	Spur	0,820
Phosphorsäure .	0,541	0,390	0,534	0,464
	100,583	99,409	99,258	100,208

Die Zusammensetzung der Asche hat nicht nur Bedeutung

1) für die keramische und solche Industrien, bei welchen feuerfeste Producte eine Rolle spielen, sondern auch
2) hinsichtlich des Verhaltens der Kohlen (-Aschen) auf dem Rost, und endlich
3) für die Kokserzeugung.

Im ersten Falle kommen hauptsächlich die die Strengflüssigkeit beeinträchtigenden Aschenbestandtheile in Frage, im zweiten die Aschenzusammensetzung im Ganzen. Aschen, welche hauptsächlich aus Kieselsäure und Thonerde bestehen, verschlacken nicht auf dem Rost, während letzteres bei Kohlen eintritt, deren Aschen neben Kieselsäure und Thonerde eine gewisse Menge Eisenoxyd, namentlich aber viel Kalk enthalten. Diesem Uebelstande kann man, wenn man in der Wahl der Kohlen nicht ganz unbeschränkt ist, nur dadurch abhelfen, dass man auf Grund von Aschenanalysen die geeignete Mischung von Kohlen (verschiedener Gruben oder verschiedener Flötze derselben Grube) vornimmt, oder Kohlensorten (mit sehr kalkreichen Aschen z. B.) ganz ausschliesst.

Im dritten Falle kann der Gehalt an Eisenoxyd, Kalk und Magnesia insofern von Bedeutung sein, als diese Bestandtheile, wenn in grösserer Menge vorhanden, einen erheblichen Theil der sonst sich verflüchtigenden Schwefelmenge zurückhalten, welch' letztere sowohl dem Schwefelkies als auch dem in der Kohle als sog. organischer Schwefel enthaltenen entstammt. Namentlich die nicht als Schwefelkies in den Kohlen enthaltenen Eisenverbindungen können einen hohen Schwefelgehalt der Koke bedingen.

Die Analyse der Aschen geschieht nach den für Silicate gebräuchlichen Methoden. Viele Aschen sind schwer aufschliessbar und daher in sehr fein geriebenem Zustande anzuwenden. (Die etwa nöthige Schwefelsäurebestimmung nimmt man zweckmässig mit einer besonderen Portion Asche nach der, Ztschr. f. anal. Chemie 7, 416 beschriebenen, Methode vor, welche darin besteht, dass man die Substanz im geräumigen Platintiegel nicht mit der sonst üblichen Menge sondern nur dem gleichen Gewicht Salpeter und Soda während $^1/_2$ Stunde in gelindem Schmelzen erhält. Die durch heisses Wasser leicht erweichende und zu Pulver zerfallende Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.)

Bestimmung des Schwefels. Dieselbe geschah bis vor nicht langer Zeit fast ausschliesslich durch Verpuffen der Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Soda im Platintiegel, Auslaugen der Schmelze u. s. w. Diese Methode ist umständlich, zeitraubend und mit kaum zu vermeidenden Verlusten bei dem portionsweisen Eintragen in den glühenden Tiegel verknüpft. Die sehr sinnreiche Methode von A. Sauer[1]) (Verbrennen im Sauerstoffstrome und Aufsaugen der SO_2 in Bromsalzsäure) liefert bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate, ist aber complicirt. Allen Anforderungen in Bezug auf Genauigkeit der Resultate und Bequemlichkeit der Ausführung entspricht die nachstehend beschriebene

Methode von Eschka[2]). 0,5 bis 1 *g* der feingepulverten Substanz werden mit der $1^1/_2$fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Thln. gebrannter Magnesia und 1 Thl. wasserfreier Soda im Platintiegel mittelst eines Glasstabes gemengt, der unbedeckte Tiegel wird in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern. Die Beendigung derselben giebt sich durch den Uebergang der grauen Farbe des

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 32 u. 178 und 14, 16.

[2]) Oesterr. Zeitschr. 22, 11. Chem. Centralbl. [3. Folge] 5, 301. Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 344.

Gemenges in gelblich, röthlich oder bräunlich zu erkennen. Eschka empfiehlt, das erkaltete Gemenge noch mit 0,5 bis 1 g Ammonnitrat 5 bis 10 Minuten bei aufgelegtem Deckel zu erhitzen. Letztere Operation hat zum Zweck, etwa vorhandenes Sulfid oder Sulfit in Sulfat überzuführen. Das erkaltete Gemenge wird mit kochendem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure kochend mit Baryumchlorid gefällt u. s. w. — Der Behandlung mit Ammonnitrat ist (nach Fresenius) das Auflösen des Tiegelinhaltes in Bromsalzsäure und Fällen der so erhaltenen filtrirten Lösung vorzuziehen. Noch zweckmässiger verfährt man folgendermaassen: Die nur mit Magnesia und Soda geglühte Masse übergiesst man mit heissem Wasser und setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, decantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Entfärbung (Verjagung des Broms) gekocht und hierauf mit Baryumchlorid gefällt. Um Verstäubung (durch Kohlendioxydentwickelung) beim Glühen zu vermeiden, wende man gut gebrannte Magnesia an. Sollte letztere sowohl wie die Soda nicht genügend schwefelsäurefrei zu beschaffen sein, so ist der Schwefelsäuregehalt der Mischung zu bestimmen und bei der Verwendung die nöthige Correction anzubringen. — Die Anwendung einer Weingeistlampe ist schlechterdings nothwendig, die einer Leuchtgasflamme durchaus zu verwerfen [1]). — Wenn beim Befeuchten des geglühten Gemenges schwarze Partikel sichtbar werden (was jedoch nur bei nicht genügend fein gepulvertem Koks vorkommen dürfte), so muss der ausgewaschene Rückstand nochmals wie anfänglich behandelt werden.

Der Schwefel ist in den Koks keineswegs immer als Schwefeleisen, ja überhaupt nicht immer als Sulfid enthalten, da von Kokssorten mit gleichem Schwefelgehalt die einen beim Behandeln mit Salzsäure bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff, die anderen dagegen kaum Spuren davon entwickeln, also auch durch Salzsäure keine Entschwefelung erleiden. Im letzteren Falle stammt der im Koks enthaltene Schwefel von „organischem“ Schwefel der Kohle und bleibt im Koks grossentheils zurück, gerade so wie der Stickstoff, der beim Verkoken nur zum kleinen Theil verflüchtigt wird.

Bestimmung des Phosphors. Die Bestimmung des Phosphors wird seit der in neuerer Zeit gesteigerten Stahlproduction, welche den

[1]) Den überall noch käuflichen altmodischen Berzeliuslampen ist die von v. Reinhardt erfundene und in Fresenius' Zeitschrift 1884, Seite 40 beschriebene vorzuziehen. Dieselbe hat nur einen kleinen Behälter für Spiritus, dessen Niveau durch eine automatische Zuflussvorrichtung constant erhalten wird. Diese sehr schwerfällige Vorrichtung lässt sich durch eine einfache von einem Stativring getragene Flasche ersetzen, in deren Stopfen ein schräg abgeschnittenes Glasrohrstück eingepasst ist, welches man dem gewünschten Niveau entsprechend in den Spiritusbehälter eintauchen lässt. (Die Lampe ist bei dem Erfinder selbst [Duisburg-Hochfeld] und bei C. Gerhardt in Bonn käuflich.)

möglichsten Ausschluss phosphorhaltigen Materiales bei Erzeugung des Eisens (wenn es nicht speciell phosphorreiches „Thomaseisen" ist) erheischt, in Steinkohlen und Koks häufig ausgeführt. Aus Steinkohlen lässt sich die gesammte Phosphorsäure direct mit Salz- oder Salpetersäure ausziehen, doch wird man bei aschenarmen Kohlen vorziehen die Phosphorsäure in der Asche zu bestimmen, da das Ausziehen von 50 bis 100 g Kohle nicht mühelos ist. Um den Phosphorgehalt der Kohle oder des Koks aus dem der Asche berechnen zu können, ermittelt man den Aschengehalt durch Einäscherung von so viel Kohle oder Koks, dass man 1 bis 2 g Asche erhält. Die Veraschung geschieht am besten in der Muffel, in welche man die Substanz zweckmässig auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern einführt. Nachdem man sich von der vollständigen Veraschung überzeugt, lässt man die Asche in einem verschlossenen Röhrchen erkalten, digerirt 1 bis 2 g derselben in einer Porcellanschale längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade und verdampft zur Trockne. Den erhaltenen Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, giebt nach einigem Stehen kaltes Wasser (100 bis 150 ccm) hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt absitzen und filtrirt. Die salzsaure Lösung verdampft man unter mehrmaligem Zusatz von Salpetersäure bis nahe zur Trockne, nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und spült in ein Becherglas. Die nur noch wenig Chlorid enthaltende Lösung versetzt man mit Ammonnitrat und einem Ueberschuss von Ammoniummolybdatlösung, erwärmt auf 50 bis 60°, bringt den gelben Niederschlag auf ein Filter und wäscht denselben mit einer Lösung von 2 Thln. Ammoniumnitrat in 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure so lange aus, bis das Waschwasser durch Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man den gelben Niederschlag auf dem Filter durch Uebergiessen mit Ammoniaklösung und fällt aus dem Filtrat durch Hinzutröpfeln von Magnesiamixtur[1]) Ammonium-Magnesiumphosphat. Dieses wird nach zweistündigem Stehen abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag trocknet man langsam im Platintiegel, äschert das Filter darauf ein und glüht etwa 10 Minuten heftig. 1 Thl. Pyrophosphat enthält 0,27928 Phosphor.

Man hat nicht zu besorgen, dass beim anfänglichen Behandeln der Asche (Eisen-) Phosphat ungelöst bleibt. Darauf bezügliche Versuche ergaben stets das Gegentheil, selbst wenn ein augenscheinlich sehr eisenhaltiger Rückstand verblieben war (Muck).

Bestimmung der Koksausbeute (Verkokungsprobe). Die Bezeichnung „Koksausbeutebestimmung" oder „Verkokungsprobe" ist die allgemein gebräuchliche, obgleich die Methode auch auf nicht backende

[1]) 110 kryst. Magnesiumchlorid, 140 Salmiak, 300 Ammoniak von 0,91 specif. Gew. und 700 Wasser.

fossile Brennstoffe Anwendung findet. Es ist also unter der Bezeichnung die Bestimmung des nicht vergasbaren Rückstandes verstanden, welcher hinterbleibt, wenn gepulverte Kohle in einem verschlossenen (Platin-) Tiegel so lange erhitzt wird, als zwischen Tiegelwand und Deckel noch brennbare Gase entweichen. Von den Aufschlüssen, welche das Ergebniss der „Verkokungsprobe" auch über die Natur von Brennmaterialien giebt, welche nicht zur Erzeugung von Koks dienen, wird im nächsten Abschnitt (Elementaranalyse) die Rede sein. Die Menge des unvergasbaren Rückstandes drückt für Kokskohlen zunächst die Maximalausbeute an Koks aus. Begreiflicher Weise wird diese maximale (sogenannte theoretische) Ausbeute in der Praxis (bei gut ausgebrannter Charge) niemals erreicht, es bleibt vielmehr bei gut geleitetem Betriebe die praktische Ausbeute um 5 bis 6 Proc. hinter der theoretischen zurück. Diese Minderausbeute ist zunächst durch den im Grossen unvermeidlichen Abbrand verursacht und kann überdies auch von der Ofenconstruction und der Art der Ablöschung beeinflusst sein. Nächst der Menge des bei Backkohlen verbleibenden Koksrückstandes ist es auch die Beschaffenheit desselben, welche die Beurtheilung der Kohlen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit leitet. Da aber Menge und Beschaffenheit gleich abhängig sind von den Verhältnissen, unter welchen die Verkokung vorgenommen wird, so muss letztere stets unter gleichen Bedingungen geschehen. Die Regeln, welche bei der Bestimmung der Koksausbeute zur Erzielung constanter Resultate bei ein und derselben Kohle befolgt werden müssen, sind folgende [1]).

Man wende an: 1) Nicht über 1 g (und weniger bei stark sich aufblähenden Kohlen), 2) Flammen von nicht unter 18 cm Höhe (einfacher Bunsenbrenner mit aufgesetztem Schornstein), 3) dünnes Drahtdreieck, 4) 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung, 5) Tiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit, 6) Tiegel von mehr als 3 cm Höhe bei stark blähenden Kohlen, 7) man erhitze bis zum völligen Verschwinden jeglicher Flamme zwischen Deckel und Tiegelwand. Die Anforderung 7) rechtfertigt sich von selbst; die übrigen (1 bis 6) durch die Thatsache, dass man (mit ein und demselben Material) für Koksausbeute nur bei raschem und genügend starkem Erhitzen constante Zahlen erhält. Anderenfalls erhöht sich die Koksausbeute um 2 bis 5 Proc. Speciell die Anforderungen 1) und 6) sind durch den Umstand begründet, dass, wenn bei stark blähenden Kohlen ein Anbacken des Koksrückstandes an den Tiegeldeckel (oder gar die Tiegelwandung) stattfindet, die Entgasung eine unvollständige ist. Wenn diese überhaupt zu langsam und unvollständig erfolgt, lässt sich auch der Endpunkt (Verschwinden der Flamme) nicht scharf erkennen. Bei normalem Verfahren bleiben die Schwankungen meist weit unter 1 Proc. Stärkeres Erhitzen (z. B. über

[1]) Näheres hierüber s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen" von Dr. F. Muck, S. 12 ff. Bonn 1876. Max Cohn und Sohn.

der Gebläselampe) erniedrigt die Koksausbeute nur unerheblich und einmal durch schwächeres Erhitzen erhaltener Tiegelkoks nimmt durch nachfolgendes stärkeres Glühen nur sehr wenig an Gewicht ab.

Ob sehr schwer backende Kohlen überhaupt noch in geringem Grade schmelzbar sind, lässt sich in der Weise feststellen, dass man die gepulverte Kohle auf ein Stückchen Seidenpapier schüttet, dieses zu einem Beutel formt, denselben in den bereits stark glühenden Platintiegel wirft, letzteren verschliesst und bis zum Verschwinden der Flamme weiter erhitzt. Den beschriebenen Versuch kann man natürlich auch quantitativ ausführen, wobei man zuvor das Gewicht der Kohle eines gleich grossen Seidenpapierstücks bestimmt und vom Gewicht des Verkokungsrückstandes (Koks und Papierkohle) in Abzug bringt. (Sehr magere [anthracitische] Kohlen entwickeln bisweilen gar keine mit deutlich sichtbarer Flamme brennende Gase.)

Classification der Steinkohlen nach der Koksausbeute. Auf die Koksausbeute (im weiteren Sinne) lässt sich eine Classification der Steinkohlen gründen, doch sind die Zahlengrenzen, welche der Gruppirung zu Grunde liegen, nicht für alle Kohlenbecken dieselben [1]). So liegt die Koksausbeute gut backender, d. h. wirklich noch zur Verkokung gelangender und als Schmiedekohlen geschätzter westfälischer Kohlen zwischen 70 und 87 Proc., die der „Flamm-“ und „Gaskohlen“ wenig über 70 und darunter (bis auf 56 Proc. bei „Cannel“) und die der Sinter- und Sandkohlen zwischen 87 und 93 Proc.

	Koksausbeute im Max.	Min.
Die backenden Saarkohlen geben . .	70	61
„ „ Sinterkohlen „ . .	70,8	59,5
„ Sinterkohlen geben	73	56,4
„ gesinterten Sandkohlen geben . .	69,9	50,9
„ Sandkohlen geben	81,9	59,9

Classification der Steinkohlen nach der Beschaffenheit der Verkokungsrückstände. Auch nach der äusseren Beschaffenheit der Verkokungsrückstände lassen sich die verschiedenen Kohlensorten in einer für die Technik werthvollen Weise gruppiren. Eine solche von A. Schondorff herrührende Classification ist die nachstehende [2]).

---

[1]) Unter der Koksausbeute ist in diesem Falle die der aschenfreien Kohlen verstanden; dieselbe berechnet sich nach der Formel:

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

wobei C' die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet.

[2]) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate. Bd. XXIII, S. 135.

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus fein gesiebtem Kohlenpulver hergestellten Kokskuchen zeigt sich:

rauh feinsandig, } schwarz { überall oder doch bis nahe zum Rande locker: I. Sandkohle;
fein gesintert, nur in der Mitte locker: II. gesinterte Sandkohle;
überall fest gesintert: . . . III. Sinterkohle;
grau und fest, knospenartig aufbrechend: IV. backende Sinterkohle;
glatt, metallglänzend und fest: . . . . . V. Backkohle.

Zur Einschaltung der beiden Mittelstufen: II. (gesinterte Sandkohle) und IV. (backende Sinterkohle) giebt der Umstand Veranlassung, dass es bei dem continuirlichen Uebergange, welcher von den Sandkohlen durch die Sinterkohlen zu den Backkohlen besteht, fast unmöglich scheint, eine scharfe, leicht unterscheidbare Begrenzung der drei Hauptgruppen aufzufinden. Diese Mittelstufen erhalten daher diejenigen Kohlen, welche einerseits die Eigenschaften der Sandkohlen mit denen der Sinterkohlen, andererseits diejenigen der Sinterkohlen mit denen der Backkohlen verbinden und so einen Uebergang von der einen zur anderen Kohlengruppe bilden. Während die Kokskuchen der Sandkohlen — wenn sie nicht zerfallen — stets, und auch meistens die der gesinterten Sandkohlen, eine ebene ununterbrochene Oberfläche besitzen, ist dieselbe bei den Kuchen der sinternden Gaskohlen fast immer durch radiale Sprünge mehr oder weniger zerrissen. Bei der backenden Sinterkohle zeigt sich schon eine Neigung zum Aufblähen, welche aber nur ein scharfkantiges, blumenblätterartiges Aufspringen der Oberfläche bewirkt. Bei den Backkohlen ist diese Oberfläche stets mehr oder weniger aufgegangen und ihre Unebenheiten zeigen durch die wulstige Abrundung, dass die Masse vollständig geflossen war.

Beurtheilung der Verwendbarkeit der Kohlen nach der Verkokungsprobe. Von den Kohlen der obigen fünf Gruppen eignen sich diejenigen der Gruppe V. vorzugsweise für die Verkokung, Vergasung und Schmiedefeuerung, und zwar wird man für diese Zwecke Kohlen mit möglichst hoher, für die Gasfabrikation solche mit möglichst niedriger Koksausbeute wählen. Auch die backenden Sinterkohlen können, zwar mit weniger Vortheil, dieselbe Verwendung finden. Die Kohlen der ersten drei Gruppen eignen sich nur zu Flammofen- und Dampfkesselfeuerung, sowie zum Hausbrand. Die beim Erhitzen schmelzenden Kohlen, also Back- und Sinterkohlen, blähen sich beim Erhitzen im Tiegel in sehr ungleichem Grade auf[1]). Diese Aufblähungsverschiedenheiten lassen sich weniger scharf bei normalem, d. h. raschem und

[1]) Näheres über diesen Gegenstand s. „Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen" von Dr. F. Muck, S. 10, 14 und Tafel A.

starkem, als bei schwachem Erhitzen erkennen, wobei man die Flammenhöhe auf 12 bis 9 cm vermindert oder den Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung grösser wählt. Die Höhe des aus 1 g derselben Kohle enthaltenen Kokskuchens kann beispielsweise betragen: 14 mm bei starkem und über 30 mm bei schwachem Erhitzen. Im ersten Falle wird der Kokskuchen eine flachkugelige Gestalt haben, im letzteren mehr cylindrisch gestaltet sein und den Tiegel mehr oder weniger ausfüllen; der kleine Kokskuchen wird silberglänzend, der grosse schwärzlich und sehr viel weniger glänzend sein. — Zwei verschiedene Kohlen können bei starkem Erhitzen Kokskuchen von ganz gleicher Höhe liefern, während bei schwachem Erhitzen die eine Kohle einen nur sehr wenig, die andere dagegen einen äusserst voluminösen Kokskuchen giebt. Der Grad der Aufblähung pflegt dem Koksausbringen proportional zu sein, namentlich bei einem Ausbringen von über 80 Proc. Kohlen von unter 80 Proc. Ausbringen geben nur selten, an flüchtigen Bestandtheilen reiche Kohlen (Gaskohlen) niemals voluminöse Kuchen. Es kann in erster Linie für den Koksproducenten von praktischer Wichtigkeit sein, den Aufblähungsgrad verschiedener Kohlen zu kennen, da eine desto stärkere Erhitzung (neben stärkerer Chargirung) erforderlich ist, je stärkere Aufblähung die Kohlen im Tiegel zeigen. Hiermit ist auch die Wahl der Ofengattung für eine in Frage kommende Kohlensorte angezeigt, wenigstens für Koksanstalten, auf welchen verschiedene Kohlensorten verkokt werden.

Verkokungsprobe bei nicht zur Kokserzeugung dienenden Brennstoffen. Es kann in besonderen Fällen von praktischem Interesse sein, Menge und Beschaffenheit des nicht flüchtigen Antheils fossiler Brennstoffe kennen zu lernen, welche nicht zur Kokserzeugung dienen.

Als Reductionskohle ist die magere Steinkohle, wenn nicht die allein anwendbare, so doch aus dem Grunde die vortheilhaftere, weil der „flüchtige“ Kohlenstoff fast nicht, sondern nur der „fixe“ (beim Verkoken zurückbleibende) — beispielsweise beim Leblanc- und Zinkhüttenprocess — reducirend wirkt. Als Leblanckohle ziehen trotzdem manche Soda- und Pottaschefabriken backendere (also zugleich „gasreichere“) Kohlen vor, weil bei dieser porösere und leichter auslaugbare Schmelzen erhalten werden.

Manche jüngere Brennstoffe, wie Tertiärkohle, Braunkohle, Torf, geben mitunter einen Rückstand, welcher bei nicht sehr sorgfältigem Luftabschluss Neigung zeigt, sich zu entzünden und theilweise zu verglimmen. In solchem Falle nimmt man den Tiegel noch sehr heiss von der Flamme und lässt in einem mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Gefässe erkalten. Es ist bei der Aschenbestimmung schon erwähnt worden, dass alle Backkohlen durch langsames gelindes Erhitzen die Fähigkeit zu backen völlig einbüssen. So behandelte Kohlen geben bei

nachherigem starkem Erhitzen mit fast nichtleuchtender Flamme brennende Gase aus.

S. 42 wird von der Koksausbeute hinsichtlich ihrer Beziehung zur Elementarzusammensetzung nochmals die Rede sein.

Bestimmung der Ammoniakausbeute [1]). Die vordere Hälfte eines etwa 84 cm langen und 23 mm weiten Rohres von schwer schmelzbarem Glas oder von Porcellan wird mit erbsengrossen, vorher stark ausgeglühten Koksstückchen gefüllt [2]) und im Verbrennungs- oder sonst einem geeigneten Glühofen zum Rothglühen erhitzt.

In die dahinter liegende, mindestens hellrothglühend zu haltende Röhrenstelle werden nach vorherigem Anbringen der Absorptionsapparate (s. u.) etwa 10 bis 15 g der gepulverten, in eine Rolle von Seidenpapier gewickelten Kohle rasch eingeschoben, während man mittelst irgend eines am Ende der Absorptionsapparate angebrachten Aspirators einen ziemlich kräftigen Luftstrom durchsaugt, welcher nach Bewerkstelligung des Verschlusses ausser Thätigkeit gesetzt wird; darauf erhitzt man mindestens $1^1/_2$ Stunden weiter — zuletzt unter etwa halbstündigem Durchleiten eines langsamen Kohlendioxydstromes behufs Uebertreibens aller Destillationsproducte.

Als Absorptionsapparat bedient man sich einer rundbodigen, etwa 20 ccm Schwefelsäure (1 : 2) enthaltenden Kochflasche von Kaliglas, an welche sich noch zwei ebenso beschickte Cylinderchen schliessen.

Nach zu Ende geführter Destillation spült man den Inhalt der Cylinderchen in die Kochflasche, setzt (nach der modificirten Kjeldahl-Methode verfahrend) $^1/_2$ g präc. Quecksilberoxyd hinzu und verdampft über dem Drahtnetz auf ein kleines Volumen, bis die Flüssigkeit weingelb geworden ist und längere Zeit Schwefelsäuredämpfe entwichen sind. Dies ist in etwa zwei Stunden erreicht. Der Kolbeninhalt wird in einen etwa $^3/_4$ Liter enthaltenden Erlenmeyer-Kolben gespült, das Ammoniak in der auf Seite 45 beschriebenen Weise abdestillirt und nach Gefallen in Schwefelsäure behufs Titrirung, oder in Salzsäure behufs

---

[1]) Dr. Knublauch (Köln) hat schon im Jahre 1881 die Veröffentlichung seiner Methode (vergl. Muck, Steink.-Chemie S. 148) verheissen, dieselbe aber bis jetzt unterlassen. Die vorstehend mitgetheilte Methode ist in thunlichster Anlehnung an die Verhältnisse des Grossbetriebes von S. Schmitz (Assistenten am bergwerkschaftlichen Laboratorium) ausgearbeitet und zuerst im Juniheft von „Stahl und Eisen" veröffentlicht.

[2]) Das Vorlegen von glühenden Koksstücken ist unerlässlich, da ausweislich der Betriebserfahrungen und angestellter Laboratoriumversuche nur ein gewisser Theil des Stickstoffs gleich bei Beginn der Entgasung als Ammoniak entweicht, ein anderer (kleinerer) Theil Ammoniak hingegen erst beim Ueberleiten der Destillationsproducte über glühenden Koks gebildet wird.

(Von dem 1 bis über 2 Proc. betragenden Stickstoffgehalt der Steinkohle bleibt etwa $^3/_4$ im Koks zurück, 0,1 bis 0,4 Proc. entweichen wahrscheinlich als solcher und ein noch kleinerer findet sich theils im Theer, theils als Cyan, Ferrocyan und Rhodan vor.)

Bestimmung als Platinsalmiak resp. Platin, aufgefangen. (Directes Titriren des ersten Destillates, oder directe Anwendung der Platinmethode, erweist sich als unthunlich; im ersten Falle wegen schlechter Erkennbarkeit des Endpunktes, im zweiten wegen der Gefahr einer Platinchloridreduction durch theerige Producte.)

Die von S. Schmitz mitgetheilten Belegzahlen zeigen befriedigende Uebereinstimmung; man erhält je nach der Natur der Kohlen 0,23, 0,27 bis resp. 0,32 Proc. NH_3 — Zahlen, welche normalen Betriebsverhältnissen zu entsprechen pflegen [1]).

Bestimmung der Theerausbeute. Dieselbe ist von geringerer Bedeutung für die Praxis als die Ammoniakbestimmung, da der Laboratoriumsversuch zwei- bis dreimal mehr als der Grossbetrieb ergiebt, bei welchem ein grosser Theil des Theers im Ofen selbst und in den Rohrleitungen verkohlt wird. Gleichwohl sind nach Ansicht der Kohlendestillateure die Resultate der unter stets gleichen Bedingungen auszuführenden Laboratoriumsversuche von comparativem Werth.

Die Destillation wird in einem Metallrohr von 72 cm Länge und 30 mm lichter Weite — einem dünnwandigen Flintenlauf — ausgeführt. Das Rohr ist am vorderen Ende durch eine aufzuschraubende Kapsel mit angelöthetem, etwa 4 bis 5 cm langem Messingrohr verschlossen. Dieses ist wieder mit einem mit Asbest gefüllten Rohre verschraubt, welches durch einen Kork verschlossen ist, dessen Bohrung ein Schenkelrohr zur Verbindung mit einem U-förmigen mit Watte gefüllten Glasrohre trägt. An dieses schliessen sich zwei weitere, in gleicher Weise mit einander verbundene an. Das erste U-Rohr wird durch Einstellen in kaltes Wasser kühl gehalten. Das mit Asbest gefüllte Messingrohr und die mit Watte gefüllten Glasrohre sind bei 100° getrocknet und gewogen.

Nachdem der Apparat in dieser Weise vorgerichtet und das Metallrohr im Verbrennungs- oder sonstigen Glühofen zur Rothgluth erhitzt ist, wird die abgewogene Kohle (etwa 10 g) in einem Platin- oder Kupferschiffchen rasch bis etwa zur Mitte des Glührohres eingeschoben und letzteres schnell mittelst eines durchbohrten Korkes verschlossen, welcher mit einem Kohlensäure-Apparat in Verbindung steht. Schon vor Einführung der Kohle wird ein vor dem Absorptionsapparate angebrachter kräftig wirkender Aspirator in Thätigkeit gesetzt, um darin — wie auch der auf entgegengesetzter Seite lebhaft entwickelnde Kohlensäure-Apparat — während der ganzen Destillationsdauer in Thätigkeit zu verbleiben. Auf diese Weise wird vollständige Condensation der theerigen Destillationsproducte erreicht. Nach kaum einer Viertelstunde ist die Destillation beendet, worauf die vorher gewogenen Absorptionsrohre abgenommen,

[1]) Die Ammoniakausbeute wächst allerdings im Allgemeinen mit dem Stickstoffgehalt der Kohle, jedoch keineswegs proportional demselben.

bei 100° bis zu möglichst constantem Gewicht getrocknet und abermals gewogen werden. Die Gewichtszunahme entspricht der Ausbeute an Theer.

Elementaranalyse. Die neben der Verbrennungsanalyse hergehenden und diese ergänzenden Bestimmungen der Feuchtigkeit und der Asche nimmt man wegen der Hygroskopicität getrockneter Brennstoffe mit lufttrockner Substanz vor. Den in besonderer Portion ermittelten Feuchtigkeitsgehalt (s. oben) bringt man in der Weise in Rechnung, dass man den Feuchtigkeitsgehalt nicht von der Summe der übrigen Bestandtheile, sondern den Wasserstoff und den Sauerstoff der Feuchtigkeit von dem bei der Verbrennung gefundenen Wasserstoff und Sauerstoff abzieht.

Den Aschengehalt bestimmt man besser in besonderer Portion als durch Zurückwägen des Schiffchens nach der Verbrennung, da während dieser durch „Spritzen" der Steinkohlen (s. oben Aschenbestimmung) das Resultat zu niedrig, oder durch Hineinfallen von Kupferoxyd zu hoch ausfallen kann.

a. *Ausführung.* Die Ausführung der Verbrennungsanalyse ist in den zahlreich vorhandenen analytischen Lehrbüchern so oft beschrieben, dass wir hier nur einige besondere Vorsichtsmaassregeln besprechen werden, sowie ausser einem der neueren empfehlenswerthen Verbrennungsöfen, nämlich des Glaser'schen[1]), nur des S. Schmitz'schen Absorptionsrohres und der gleichfalls neuen Modification der Stickstoffbestimmung von Demselben nähere Erwähnung thun werden.

Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem körnigem Kupferoxyd, welches vor jeder Verbrennung in der Röhre selbst ausgeglüht wird. Hinter dem Kupferoxyd wird die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz und hinter das Schiffchen eine Kupferspirale (zusammengerolltes Kupferdrahtnetz) eingeführt.

Durch die sehr gleichmässige allmälige Erhitzung und Wiederabkühlung der Verbrennungsröhren, welche beim Glaser'schen Ofen in einer aus perforirten Eisenkernen bestehenden Rinne geschieht, erhalten sich die Verbrennungsröhren sehr gut, so dass in einem und demselben Rohre viele Dutzend Verbrennungen ausgeführt werden können. Gute Röhren verändern nach so langem Gebrauch ihre Form nur wenig, verwandeln sich aber allmälig in Reaumur'sches Porcellan. Es ist zweckmässig, das Verbrennungsrohr auf an beiden Enden des Ofens angebrachten Drahtschlingen aufzulegen, so dass das Rohr 1 bis 2 mm

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung des Glaser'schen Ofens findet sich in Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 32 ff. Derselbe wird in vorzüglicher Ausführung sammt dem dazu gehörigen äusserst compendiösen Reinigungsapparat (für Sauerstoff und Luft), an dessen Ende man zweckmässig noch eine Schwefelsäure-Waschflasche anbringt, von C. Gerhardt (Marquart's Lager chemischer Utensilien) in Bonn geliefert.

von der Eisenrinne entfernt gehalten wird. Durch das Freischweben der Röhre wird einer harten Reibung von Glas auf Eisen während des Eindrehens der Verbindungskorke vorgebeugt. Belegen der Eisenrinne mit einer ganz dünnen Asbestlage ist empfehlenswerth, aber nicht unbedingt nothwendig.

Das Erhitzen der Röhrenstelle, an welcher sich das Schiffchen befindet, darf erst erfolgen, wenn der vordere, das Kupferoxyd enthaltende Theil der Röhre in lebhaftem Glühen sich befindet, damit nichts von den zu Anfang entweichenden flüchtigsten Kohlenwasserstoffen unverbrannt in die Absorptionsapparate gelange. Aus dem gleichen Grunde darf man im Anfang einen nur langsamen Sauerstoffstrom durch den Apparat gehen lassen. Den vordersten Theil der Röhre halte man namentlich bei der Verbrennung von Braunkohle und Torf möglichst heiss, um der Wassercondensation vor dem Korke vorzubeugen. Nach erfolgter Entgasung beginnt der Inhalt des Schiffchens am hinteren Ende zu erglühen und nach vorn zu allmälig abzuglimmen. Wenn das Glimmen aufgehört hat, verstärkt man die Hitze und den Sauerstoffstrom; anderenfalls entziehen sich bei magerer, schwer verbrennlicher Steinkohle und bei Koks einzelne Theilchen der Verbrennung. Nachdem man den in der Röhre und den Absorptionsapparaten befindlichen Sauerstoff durch Luft verdrängt hat (wovon man sich durch Annährung eines glimmenden Hölzchens vor dem Kaliapparat überzeugt), wägt man.

Sehr schwefelreiche Substanzen sind bei genauen Analysen mit Bleichromat zu verbrennen, da ein Theil des Schwefels als Schwefeldioxyd (und bei eisenreiche Asche liefernden Kohlen auch als Schwefeltrioxyd [1]) mit in die Absorptionsapparate gelangt. Dem lässt sich jedoch (für praktische Zwecke jedenfalls genügend) vorbeugen, wenn man in den vorderen Theil der Röhre eine 3 bis 4 cm lange Schicht Bleichromat in Form eines gröberen Pulvers einführt.

Zur Absorption des Wassers bedient man sich nach dem Vorgange Cl. Winkler's (Zeitschr. für analyt. Chem. 21, 545) nicht des Chlorcalciums, weil dessen völlig nichtbasische Beschaffenheit kaum zu erreichen ist. Die Anwendung von Schwefelsäure allein hat die Nothwendigkeit ziemlich häufiger Erneuerung, die Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die Eigenschaft des letzteren gegen sich, zu einer zähen Flüssigkeit zu zerfliessen, welche den Durchgang des getrockneten Kohlendioxyds hindert.

Beide Uebelstände lassen sich vermeiden durch gleichzeitige Anwendung von glasiger Phosphorsäure und concentrirter Schwefelsäure, womit die nachstehend abgebildete, von S. Schmitz (Zeitschr. f. anal. Chemie 23, 515) beschriebene Absorptionsröhre [2]) beschickt ist.

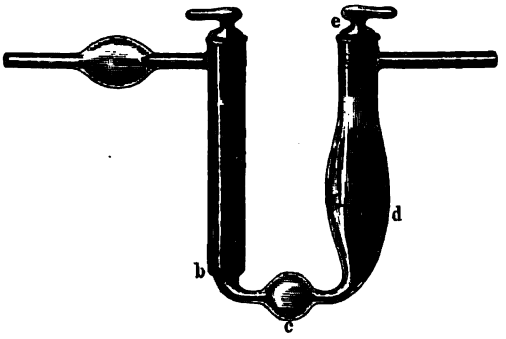
---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie XIV, S. 16. Muck, Zu A. Sauer's Schwefelbestimmungsmethode.

[2]) Die Röhren sind von C. Gerhardt in Bonn angefertigt und zu beziehen.

Der an verengter Stelle *b* ein Stückchen Platindrahtnetz tragende Schenkel *a* nimmt eine Stange glasiger Phosphorsäure auf. In dem zur Aufnahme der concentrirten Schwefelsäure bestimmten Schenkel *d* ist das bekannte Stück des Schrötter'schen Exsiccatoraufsatzes eingeschmolzen. (Im Schenkel *d* markirt man zwekmässig das durch einmaligen Versuch zu ermittelnde Niveau der Schwefelsäure, bei welchem ein Zurücksteigen der Säure nicht stattfinden kann.) Das horizontale Röhrenstück *c* ist behufs Aufnahme der zerflossenen Phosphorsäure kugelförmig aufgeblasen. In dem hohlen Hahn[1]) *e* ist ein nach oben sich verengendes Röhrchen eingeschmolzen und zwar so, dass die Anschmelzung unterhalb der Oeffnung *g* angebracht ist. Hierdurch wird einem Verlust, welcher durch die beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch Schwefelsäure sich bildenden grossen Blasen entstehen könnte, vorgebeugt.

Fig. 3.



Die Wirksamkeit der Phosphorsäure-Stange, welche durch längeren Gebrauch nur dünner, aber nicht merklich kürzer wird, ist von langer Dauer und die Schwefelsäure bedarf keiner Erneuerung, so lange die Phosphorsäure-Stange nahezu die ursprüngliche Länge behält. Einmalige Beschickung des Apparates, dessen Gewicht 45 g nicht überschreitet, reicht sehr wohl für 30 bis 40 Bestimmungen aus.

Zur Absorption des Kohlendioxyds mag sich Jeder nach Gefallen oder Gewohnheit den Liebig'schen oder Geissler'schen Kaliapparat oder sonst einen diesen nachgebildeten Apparat wählen.

Die früher nicht genug beachtete Durchlässigkeit des Kautschuks für Kohlendioxyd lässt es dringend geboten erscheinen, unter den übergeschobenen Schläuchen Glas an Glas hart an einander stossen zu lassen.

Die Bestimmung von Stickstoff in Brennmaterialien, welche wenige Zehntel bis 2 Proc. davon enthalten, hatte bis vor wenigen Jahren kaum irgend welches Interesse für die Technik, wird es aber voraussichtlich gewinnen durch das rasche Emporblühen des (in Deutschland noch jungen) Industriezweiges „Kohlendestillation", d. h. der Kokerei mit Nebengewinnung von Ammoniak und Theer.

---

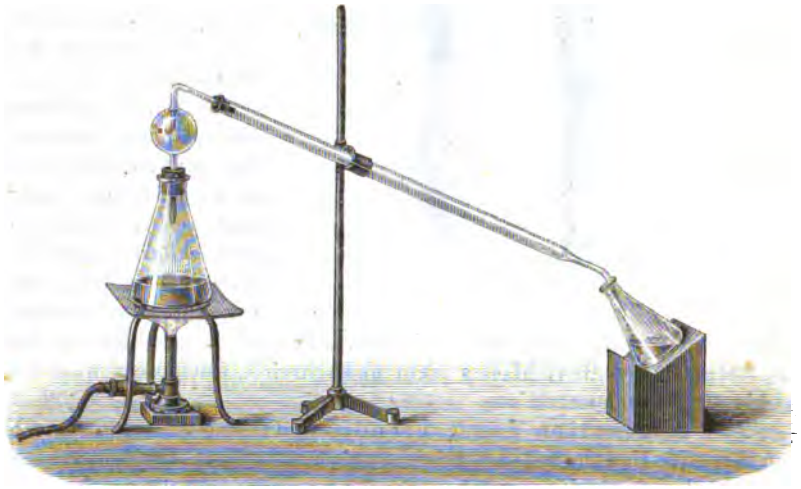
[1]) Eine vorzüglich bewährte Schmiere für Glashähne ist eine Auflösung von Guttapercha in einem hochsiedenden Mineralöl. — Dr. Schondorff, Privatmittheilung.

Nachstehendes über Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks ist einer Publikation neusten Datums („Stahl und Eisen“ 1886, Nr. 1, S. 47, 48) von S. Schmitz entnommen.

Die Dumas'sche Methode ist — abgesehen von der zeitraubenden und umständlichen Art der Ausführung — auf Kohle und Koks nicht anwendbar, weil diese im Kohlendioxydstrome auch bei Weissgluth nicht vollständig verbrennen. Auch ist die Schwierigkeit, das Kohlendioxyd völlig luftfrei zu erhalten, sehr gross (vergl. Kreusler: „Die landw. Versuchsstation“ 1884, S. 207; auch Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 438 ff.).

Auch die Natronkalk-Methode (nach welcher die meisten Stickstoffbestimmungen in Kohle und Koks früher ausgeführt worden sind) liefert bei Kohle zu niedrige, bei Koks oft ganz unbrauchbare Resultate, welche dadurch verursacht werden, dass sich bei anscheinend gut gelungenen

Fig. 4.



Verbrennungen noch Reste von unverbranntem Koks in der Röhre vorfinden. Der sehr dichte „Patentkoks“ liefert sogar nur Spuren (!) von Ammoniak.

Die 1883 bekannt gewordene Kjeldahl'sche Methode ist in ihrer neuen von Stutzer-Reitmair modificirten Form [1]) nach den von S. Schmitz (l. cit.) mitgetheilten sehr befriedigenden Belegen auf jede Art von Kohle, sowie auf weniger dichten (gewöhnlichen) Koks, bis jetzt aber noch nicht auf den vorerwähnten Patentkoks anwendbar.

Nach S. Schmitz wird folgendermaassen verfahren: 0,8 bis 1 g Kohle (oder 0,5 bis 0,7 Koks) werden sehr fein gepulvert in einem etwa $^1/_4$ Liter fassenden Kochkolben aus gut gekühltem Kaliglas mit

[1]) Chemiker-Zeitung 1875, Nr. 76.

1 g feingeriebenem gefälltem Quecksilberoxyd und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf einem Drahtnetz in starkem Kochen erhalten. Nach dem Verschwinden der letzten schwarzen Partikel spült man den erkalteten Kolbeninhalt in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden Erlenmeyer'schen Kolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt, fügt 120 bis 140 ccm reine Natronlauge von 30 bis 32° B. und 35 ccm Schwefelnatriumlösung (40 g Na_2S im Liter), sowie zur Verhütung des Stossens ein Stückchen Zink hinzu und setzt den Stopfen auf, welcher den in nebenstehender Fig. 4 abgebildeten Tropfenfänger trägt; letzterer ist mit der mindestens 60 cm langen Stutzer'schen Kühlröhre verbunden, deren Schnabel in vorgelegte $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure (30 ccm bei Kohle, 20 bei Koks) taucht. Nach 20 bis 30 Minuten langer Destillation spritzt man die Kühlröhre in die Vorlage ab und titrirt mit $^1/_{20}$-Normalbarytwasser und Rosolsäure als Indicator zurück.

Bei Koks, welcher fein gebeutelt anzuwenden ist, verfährt man nur insoweit anders, als nach einstündigem Kochen noch 1 g Quecksilberoxyd und darauf 2 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Umschwenken hinzugefügt werden; auch von der Schwefelnatriumlösung ist das Doppelte der vorhin angegebenen Menge zu verwenden. Prüfung der Reagentien auf Reinheit, resp. Anbringung etwa nöthiger Correction ist selbstverständlich.

b. *Darstellung der Resultate.* Das Ergebniss der vorbeschriebenen Bestimmungen pflegt wie folgt dargestellt zu werden.

Der bequemeren Vergleichung wegen ist der Wasserstoff nebenher (Hauptcolumne III. umsteh. Tabelle) auf die gleiche Menge (1000 Thle.) Kohlenstoff bezogen, und zwar ist unter „gebundenem" Wasserstoff diejenige Menge verstanden, welche mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbunden gedacht werden kann; der Rest ist der „disponible" Wasserstoff. Der Stickstoff ist dem Sauerstoff zugerechnet.

c. *Schlüsse aus dem Resultat der Elementaranalyse.* Wenn schon, wie oben ausgeführt, das Ergebniss der Verkokungsprobe, d. h. die Koksausbeute der auf aschenfreie Substanz berechneten Kohle bis zu gewissem Grade einen Schluss auf die Qualität sowie auf die Verwendbarkeit zu ziehen erlaubt, so giebt darüber doch erst die Kenntniss der Elementarzusammensetzung genauen Aufschluss. Es können zwei procentisch gleich zusammengesetzte Kohlen ganz verschiedene Koksausbeute geben und ebenso können Kohlen, welche dieselbe Koksausbeute liefern, procentisch sehr verschieden zusammengesetzt sein.

Die Menge der beim Verkoken vergasbaren Bestandtheile ist in den meisten Fällen in geringerem Grade von der Menge des Sauerstoffs als von der des Wasserstoffs abhängig. Dies versteht sich leicht, wenn man erwägt, dass 12 Gewichtstheile Kohlenstoff durch 4 Gewichtstheile Wasserstoff (als CH_4), aber erst durch 32 Gewichtstheile Sauerstoff (als CO_2)

	I.				II.			III.		
	Zusammensetzung der aschenhaltigen Kohle				Zusammensetzung der aschenfreien Kohle			Auf 1000 Kohlenstoff sind enthalten Wasserstoff		
	Proc. C.	Proc. H.	Proc. O + N incl. S. u. P. Col. VIII. u. IX.	Proc. Asche	Proc. C.	Proc. H.	Proc. O + N	dispo-nibler	gebun-dener	Sum-ma
Anthracit	90,366	1,558	4,164	3,912	94,044	1,621	4,335	11,47	5,76	17,23
Sandkohle	90,099	3,669	3,806	2,426	92,339	3,761	3,900	35,44	5,28	40,72
		incl. 0,714 N								
Sinterkohle . . .	86,202	592	5,837	3,369	89,221	4,744	6,035	44,72	8,11	52,83
Halbfette Kohle .	86,534	5,053	5,842	2,571	88,807	5,185	6,008	49,93	8,45	58,38
Fett- (Koks-) Kohle	79,775	4,734	10,457	5,034	84,003	4,984	11,013	42,96	16,41	59,37
Gaskohle (meist Mattkohle) . . .	77,273	5,872	11,503	5,352	86,642	6,204	12,154	57,39	18,65	76,04
Cannelkohle (Westfalen)	74,600	6,160	11,090	8,110	81,220	6,700	12,080	63,90	18,95	82,85
Braunkohle (Pechkohle) . .	68,856	5,468	21,590	4,086	71,789	5,700	22,511	35,28	34,40	69,68
„ (lignitische)	59,357	6,216	27,597	6,830	63,708	6,670	29,621	46,50	58,11	104,61
„ (erdige) . .	65,531	4,587	24,946	4,936	68,935	4,825	26,240	22,35	47,58	69,93
Torf	56,102	5,451	33,052	5,395	59,301	5,761	34,938	23,50	73,64	99,14

verflüchtigt werden können. Die Bezeichnung „disponibler" Wasserstoff ist jedoch nicht so zu verstehen, dass nur der über $^1/_8$ des Sauerstoffs vorhandene Wasserstoff als Wasserstoff oder in Form von Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation austräte — ebenso wenig wie bei den Kohlenhydraten aller „gebundene" Wasserstoff lediglich als Wasser austritt.

Thatsächlich aber liefern Kohle, Torf und viele andere organische Substanzen an Kohlenwasserstoff und namentlich an höheren Kohlenwasserstoffen (von C_2H_4 an) um so reichere Destillationsproducte, je mehr disponiblen Wasserstoff im hier gemeinten Sinne sie enthalten. Bei den besseren Gaskohlen lässt sich dies schon an der Flamme der beim Verkoken entweichenden Gase erkennen. — Ein genaues Maass für die Ausbeute und Qualität des Gases, wie es der Grossbetrieb liefert, giebt der Gehalt an disponiblem Wasserstoff nicht ab, doch ist dessen Ermittelung neben der der Koksausbeute von nicht zu unterschätzendem

IV.		IVa.		V.	Va.		VI.	VII.	VIII.	IX.
Ein Kilogr. der aschenhaltigen Kohle giebt		Ein Kilogr. der aschenfreien Kohle giebt		Koks aus der aschenhaltigen Kohle	Koks aus der aschenfreien Kohle	Grubenfeuchtigkeit der lufttrockenen Kohle	Hygroskopisches Wasser bei 15° C.	Specif. Gewicht	S	P
Wärmeeinheiten	Kilogr. Dampf	Wärmeeinheiten	Kilogr. Dampf	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.		der aschenhaltigen Substanz	
7587	7,94	7896	8,27	94,27	94,03		4,744	1,610	1,542	—
8309	8,69	8505	8,90	93,02	92,84		1,732	1,374	0,721	—
8163	8,54	8514	8,90	89,31	88,97	0,9 — 8,4	2,140	1,421	1,412	—
8414	8,80	8634	9,02	78,33	77,60		—	1,298	0,921	0,005
7564	7,92	7965	8,34	77,32	76,12		—	1,462	1,146	0,007
—	—	—	—	60,31	58,66		3,144	1,185	2,143	—
—	—	—	—	51,10	46,84	—	—	—	1,69	—
6469	6,74	6738	7,04	53,28	51,29	(11,470)	—	1,306	1,000	—
5703	5,97	6121	6,40	48,20	44,40	(13,219)	—	—	1,268	—
5903	6,18	6045	6,32	49,71	47,10	(16,340)	—	—	—	—
4943	5,18	5255	5,46	—	—	—	—	—	0,510	—

Werth, um so mehr, als eine im kleinen Maassstabe ausführbare Methode, d. h. ein Laboratoriumsversuch, zur Bestimmung des Vergasungswerthes nicht existirt [1]).

Letzterer kann, falls er lediglich nach dem Koksausbringen beurtheilt würde, sehr überschätzt werden, wenn eine an sich sauerstoffreiche, oder eine Kohle vorliegt, welche in Folge von Verwitterung sauerstoffreich geworden ist und aus diesem Grunde eine vielleicht ebenso niedrige Koksausbeute giebt wie eine an disponiblem Wasserstoff reiche Kohle. Es sei noch bemerkt, dass mit zunehmenden flüchtigen Bestandtheilen

[1]) Dr. Knublauch, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke in Köln, hat schon 1881 in Muck's „Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie" S. 148 die baldige Publication eines Verfahrens zur Bestimmung von Koks, Theer, Ammoniak, Schwefelwasserstoff (resp. CS_2) und Gas in Aussicht stellen lassen. Aus hier nicht zu erörternden Gründen ist die Publication bislang nicht erfolgt.

resp. mit wachsendem Gehalt an „disponiblem“ Wasserstoff der Kohlen zwar die Qualität, aber nicht in gleichem Maasse die Quantität des daraus gewinnbaren Gases zunimmt, wohl aber die Quantität von condensirbaren flüchtigen Bestandtheilen — besonders von Theer. Von grösserem Werth für den Producenten wie den Consumenten ist die Kenntniss der Elementarzusammensetzung fossiler Brennstoffe als Bergbauproducte bezüglich ihrer Identification und Vergleichung unter einander. Es müssen sich hierbei, wie vorhin ausgeführt, die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Verkokungsprobe ergänzen.

Elementaranalysen von Koks pflegen weniger häufig ausgeführt zu werden; vielleicht weil man irriger Weise der Ansicht ist, Koks bestände nach Abzug von Asche und Feuchtigkeit beinahe nur aus Kohlenstoff. Nachstehende zuverlässige Analysen zeigen, dass der (den Heizwerth doch jedenfalls herabdrückende) Gehalt an Wasserstoff und namentlich an Sauerstoff eine beträchtliche Höhe erreichen kann — selbst bei gut ausgebranntem Koks.

Aschenhaltig				Aschenfrei		
C	H	O	Asche + Schwefel	C	H	O
93,040	0,260	1,610	5,090	98,029	0,274	1,697
86,460	1,980	3,020	8,540	94,533	2,164	3,303
83,487	0,737	5,467	10,309	93,083	0,821	6,096
85,060	0,860	7,680	6,400	90,871	0,918	8,211

Die Ansicht[1]), dass Wasserstoff und Sauerstoff als Gase (resp. gasförmige Kohlenstoffverbindungen) im Koks eingeschlossen seien, ist nach dem Dafürhalten des Referenten nicht richtig; sondern es ist kaum zweifelhaft, dass Wasserstoff und Sauerstoff in Form sehr feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind.

Als Beweis hierfür kann das Vorkommen der bekannten haarförmigen Gebilde gelten, welche auch in den bestausgebrannten Koks sich vorfinden. Solche „Kokshaare“ fand B. Platz[2]) folgendermaassen zusammengesetzt:

C	H	O	Asche
95,729	0,384	3,887	0

Die Zahlen sind das Mittel aus zwei fast genau übereinstimmenden Analysen der bei 110° getrockneten Substanz. Dass dieselbe nicht eigentlich Koks, sondern Verkohlungsrückstand von Destillationsproducten aus der Kohle ist, beweist das gänzliche Fehlen von Mineralsubstanz.

---

[1]) Vertreten durch Dr. W. Thörner („Stahl und Eisen“ 1886, Nr. 2, S. 79).
[2]) Muck, Steinkohlen-Chemie, S. 153 bis 154.

III.

Ermittelung des Heizwerthes der Brennstoffe.

Berechnung aus der Elementaranalyse. Die Wärmemenge, welche ein Brennstoff bei seiner vollständigen Verbrennung erzeugt (seine Verbrennungswärme) muss bedingt sein durch seine chemische Beschaffenheit. Es scheint daher, dass dieselbe sich berechnen lässt, sobald einerseits die Verbrennungswärme der einzelnen Elemente, aus welchen er besteht, andererseits sein procentischer Gehalt an dieser bekannt ist. Da die Verbrennungswärme der hier allein in Betracht kommenden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff mit sehr grosser Genauigkeit ermittelt worden ist, so scheint für unseren Zweck nur noch die Elementaranalyse erforderlich. — Leider aber lehrt die Erfahrung, dass die in dieser Weise berechnete Verbrennungswärme mit der wahren keineswegs in befriedigender Weise übereinstimmt.

1 g Kohlenstoff erzeugt bei seiner Verbrennung zu Kohlendioxyd 8080 Wärmeeinheiten [1]). Wird 1 g Wasserstoff verbrannt und werden die dadurch erzeugten 9 g Wasserdampf durch Abkühlung verflüssigt und auf die gewöhnliche Temperatur (18° C.) gebracht, so beträgt die Wärmeentwickelung 34 180 Calorien. Entweicht dagegen, wie es bei der Heizung geschieht, das Wasser als Dampf in die Esse (wir wollen annehmen mit der Temperatur von 100°), so geht für jedes Gramm Wasser die Wärme verloren, welche durch seine Verflüssigung (537 Cal.) und durch Abkühlung des flüssigen Wassers von 100° auf 18° (82 Cal.) gewonnen werden würde, zusammen also 619 Cal.

---

[1]) Als Wärmeeinheit oder Calorie bezeichnet man die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Gewichtseinheit (hier also 1 g) Wasser um 1 Grad Celsius zu erhöhen.

Demnach berechnet sich für einen Kohlenwasserstoff, welcher in 100 Gewichtstheilen C Theile Kohlenstoff und H Theile Wasserstoff enthält, die Verbrennungswärme

$$\frac{C}{100}\,8080 + \frac{H}{100}\,34\,180 - \frac{9\,H}{100}\,619 \text{ Cal.}$$

Enthält die Substanz noch Sauerstoff, so bleibt die Verbrennungswärme hinter der für die brennbaren Elemente sich berechnenden weit zurück; die letzteren erscheinen durch den neben ihnen vorhandenen Sauerstoff bereits theilweise verbrannt. Nach der sog. Dulong'schen Regel soll der Sauerstoff mit soviel des vorhandenen Wasserstoffs zu Wasser verbunden gedacht werden [1]) als hierzu erforderlich ist, d. h. mit $^1/_8$ seines Gewichtes und nur für den Rest des Wasserstoffes und für den Kohlenstoff sind die Verbrennungswärmen zu summiren. Es sind ferner abzuziehen, wie oben gezeigt wurde, 619 Wärmeeinheiten für die Verdampfung eines jeden Grammes Wasser, desjenigen sowohl, welches durch die Verbrennung des gesammten Wasserstoffs entsteht, wie auch des als Feuchtigkeit vorhandenen. Für ein Brennmaterial, welches in 100 Theilen enthält C Theile Kohlenstoff, H Theile Wasserstoff, O Sauerstoff und W Feuchtigkeit, berechnet sich demnach die Verbrennungswärme zu

$$\frac{C}{100}\,8080 + \frac{H - {}^1/_8\,O}{100}\,34\,180 - \frac{9\,H + W}{100}\,619 \text{ Cal.}$$

Das Resultat dieser Berechnung stimmt nun aber mit den experimentell ermittelten Verbrennungswärmen oft sehr wenig überein. Es ist das nicht zu verwundern; denn in den chemischen Verbindungen, aus welchen die zur Verbrennung kommenden Körper bestehen, findet sich thatsächlich nicht, wie bei der Rechnung angenommen wurde, der Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser verbunden, der übrige Wasserstoff und der Kohlenstoff in freiem Zustande neben einander, sondern alle diese Elemente sind vielmehr mit einander chemisch verbunden in einer bald innigeren, bald loseren und eben für jede Substanz eigenthümlichen Weise; eine der Verbrennung vorausgehende Zerlegung in Wasser, freien Wasserstoff und Kohlenstoff, wenn sie ausführbar wäre, würde zuweilen Wärme verbrauchen, zuweilen solche entwickeln. Daher differirt denn auch die wahre Verbrennungswärme von der berechneten bald mehr bald weniger. So fand Stohmann die Verbrennungswärme von einem Gewichtstheil Paraffin 11 140 Cal. (berechnet 11011), Stearinsäure 9496 (berechnet 9152), Cellulose 4146 (berechnet 3247). Für Steinkohlen scheint indess die wahre Verbrennungswärme von der nach der Dulong'schen Regel berechneten immer nur um wenige Procente zu differiren und zwar bald sie zu übertreffen, bald hinter ihr zurückzubleiben. Uebrigens ergaben Untersuchungen von Scheurer-Kestner, dass die

[1]) Es war früher üblich, dasselbe geradezu als „chemisch gebundenes Wasser" zu bezeichnen.

Verbrennungswärme einer Steinkohle im Allgemeinen steigt mit der Menge von Koks, welche dieselbe zurücklässt, wenn sie unter Luftabschluss erhitzt wird.

Noch viel weniger zutreffende Resultate erhält man, wenn man statt der Elementaranalyse die Berthier'sche Methode anwendet und der Berechnung zu Grunde legt. Dieselbe besteht darin, dass die feingepulverte Substanz mit Bleioxyd gemischt in einem bedeckten Tiegel erhitzt, der entstandene Bleiregulus gewogen und so das Gewicht des vom Oxyd hergegebenen, d. h. des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs ermittelt wird. Dem liegt die irrige Voraussetzung zu Grunde, dass der Sauerstoff gleichviel Wärme entwickelt, mag er zur Verbrennung von Kohlenstoff oder von Wasserstoff dienen; thatsächlich erzeugt ein Atom Sauerstoff mit ersterem $6 \times 8080 = 48\,480$, mit letzterem $2 \times 34\,180 = 68\,360$ Cal.

Directe Bestimmung der durch Verbrennung eines Stoffes erzeugten Wärme. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass nur die jedesmalige experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärme mit einiger Sicherheit zum Ziele führen kann. Die Verbrennung wird ausgeführt in einem eigens dazu construirten Apparat, dem Calorimeter. Dasselbe ist mit Wasser gefüllt. Eine gewogene Menge des Materials wird verbrannt, die gasförmigen Verbrennungsproducte werden durch das Wasser hindurchgeführt und geben ihre Wärme an dasselbe ab; diese Wärme wird gemessen durch die Temperaturerhöhung, welche das Wasser erfährt. Der Apparat muss derart eingerichtet sein, dass die Wärmeverluste durch Strahlung etc. möglichst gering sind. Daher legt man den Herd so, dass er von dem Wasser umgeben ist und seine Wärme so vollständig als möglich an dieses abgiebt und so wenig als möglich davon ungenutzt nach aussen hin entweichen kann; man umkleidet den Wasserbehälter mit schlechten Wärmeleitern; man trägt endlich Sorge, dass die Verbrennungsgase das Wasser auf einem hinreichend langen Wege passiren, um sich fast bis auf die Temperatur desselben abkühlen zu können. Bei sehr genauen Versuchen müssen die Wärmeverluste, da sie nicht ganz zu vermeiden sind, besonders ermittelt und in Rechnung gezogen werden.

Calorimeter von Rumford. Dasselbe ist ein cylindrisches Gefäss von Eisen- oder Zinkblech, 200 bis 300 kg Wasser fassend, in welches ein kleiner cylindrischer Ofen von Eisenblech von unten eingeschoben werden kann, dessen Gase durch ein von dem Wasser umgebenes Schlangenrohr abgeführt werden. Die Verbrennungsluft wird dem Ofen durch ein Gebläse zugeführt. Der Versuch ist beendigt, wenn die Temperatur des Wassers nicht mehr steigt, sondern zu sinken beginnt. Dieselbe erhebt sich nur um wenige Grade, in Folge dessen findet nur ein sehr geringer Wärmeverlust durch Abgabe an die Umgebung statt

und derselbe kann vollends vernachlässigt werden, wenn man den Versuch so einrichtet, dass das Wasser beim Beginn etwas kälter als die Umgebung und am Schluss um etwa gleichviel wärmer ist, da dann im ersten Stadium etwa ebenso viel Wärme durch die Gefässwand von aussen aufgenommen, als im zweiten abgegeben wird. Die Gewichte der einzelnen Metalltheile sind mit der specifischen Wärme des betreffenden Metalles zu multipliciren, um ihren „Wasserwerth" zu berechnen, d. h. das Wassergewicht, welches durch eine gegebene Wärmemenge die gleiche Erwärmung erfahren würde, und daher statt ihrer der angewandten Wassermenge hinzugerechnet werden darf. So wurde in einem Calorimeter, das 275 kg Wasser fasste und mit seinen Metalltheilen 278,26 kg Wasser gleichkam, durch Verbrennung von 1 kg Kohle eine Erwärmung von 11,8° C. hervorgebracht. Es wurden also $278{,}26 \times 11{,}8 = 3283$ Wärmeeinheiten erzeugt; oder die Verbrennung von 1 kg Kohle würde ausgereicht haben, um $\frac{3283}{619} = 5{,}3$ kg Wasser von 18° in Wasserdampf von 100° zu verwandeln. — Die Resultate können zwar auf äusserste Genauigkeit keinen Anspruch machen, schon weil es selten gelingen wird, die Kohlen bis auf den letzten Rest zu verbrennen und weil ein geringer Theil der Wärme durch Ausstrahlung von dem Ofen nach unten hin verloren geht. Doch genügt das Verfahren durchaus für praktische Zwecke und leidet nur an der Schwierigkeit, eine richtige Durchschnittsprobe der Kohlen zu nehmen (s. u.).

Calorimeter von Stohmann. Eine eigenthümliche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme ist von Stohmann ausgebildet worden. Bei derselben kommen nur wenige Gramm Substanz zur Verwendung. Aus diesem Grunde eignet sie sich mehr für chemisch einheitliche Substanzen (wie Cellulose, Stärke etc.) und etwa noch für verschiedene Holzsorten, Braunkohlen-Briquettes u. dergl., weniger für Steinkohlen. Sie soll daher hier nur kurz besprochen werden. — Die feingepulverte Substanz wird mit Kaliumchlorat und Braunstein gemischt in einen kleinen Platincylinder gefüllt, dieser mit einer Taucherglocke überdeckt und das Ganze in ein grosses Gefäss mit Wasser eingesenkt; sodann wird die Mischung auf elektrischem Wege entzündet. Die Verbrennungsgase treten durch Oeffnungen am unteren Rande der Taucherglocke aus und durchstreichen das Wasser, der Rest wird durch ein an der Kuppe angebrachtes, vom Wasser umgebenes Rohr ausgelassen, indem man einen Hahn öffnet. Die Zersetzungswärme des Kaliumchlorats und die Lösungswärme des daraus entstehenden Chlorids wird in Rechnung gebracht. Zuweilen ist es nöthig, die Verbrennung zu mässigen, indem man der Mischung Bimssteinpulver zusetzt, oder sie zu unterstützen durch Zusatz einer leicht verbrennlichen Substanz, deren Wärmewirkung dann in Abzug zu bringen ist. Es wurden gut übereinstimmende Zahlen erhalten.

Versuche am Dampfkessel. Die bisher besprochenen Methoden, bei welchen verhältnissmässig geringe Mengen des auf seinen Heizwerth zu prüfenden Brennmaterials zur Verwendung kommen, haben, wie vollkommen sie auch an sich sein mögen, in ihrer Anwendung auf den wichtigsten Brennstoff, die Steinkohle, doch nur geringen praktischen Werth. Denn deren Zusammensetzung, besonders ihr Gehalt an Asche (d. h. an eingesprengtem Gestein), wechselt in einem und demselben Lager, ja innerhalb eines Cubikmeters am Orte ihres Anstehens in so erheblichem Maasse, dass es keinesfalls erlaubt ist, ein Paar beliebig ausgewählte Stücke zu verwenden, in der Annahme, dass sie die wahre durchschnittliche Beschaffenheit repräsentiren. Die Herstellung einer richtigen Probe hat daher besondere Schwierigkeiten und dadurch können die Resultate der calorimetrischen Bestimmung vollkommen illusorisch werden. — Weiter aber können zwei Kohlen von gleicher Verbrennungswärme in der Feuerung doch wesentlich verschiedenen Effect geben, wenn die eine die Form grösserer Stücke besitzt und diese Form bis gegen das Ende behält, die andere dagegen aus Grus besteht oder während des Brandes zerfällt, wo dann ein grösserer Theil durch den Rost fallend sich der Verbrennung entzieht; wie andererseits auch durch eine Neigung zum Zusammenbacken der Luftzutritt gehemmt, ein Rest der Kohle von den Schlacken umschlossen und nur unvollständig verzehrt werden kann. Endlich kommt für die Verwendung noch in Betracht, ob die Kohle sich in der Hitze unter reichlicher Gasentwickelung zersetzt und demgemäss eine lange Flamme giebt, oder ob sie mehr den Anthraciten sich nähernd mit kurzer Flamme verbrennt. Letztere mehr für Glühoperationen sich eignend, wird (gleichen calorimetrischen Werth vorausgesetzt) unter dem Dampfkessel, dem sie vorzugsweise strahlende Hitze zusendet, weniger leisten als die andere, deren lange Flamme den Kessel umspült und ihre Wärme unmittelbar auf diesen überträgt.

Handelt es sich also darum, die Leistungsfähigkeit einer Steinkohle für Dampfkessel oder Abdampfpfannen zu beurtheilen (und dies ist ja die ausgedehnteste Verwendung, welche sie in der chemischen Industrie findet), so verfährt man am besten in folgender Weise: Man bringt sehr grosse Mengen von Kohle (1000 bis 2000 kg) zur Verbrennung, wobei man dann sicher ist, dass die Schwankungen der Zusammensetzung sich ausgleichen. Die erzeugte grosse Wärmemenge kann nicht mehr gemessen werden durch die blosse Temperaturerhöhung einer gegebenen Wassermasse, welche dazu ungeheuer gross sein müsste, sondern sie dient zur Verdampfung von Wasser. Ein Kilogramm Wasser von t^0 C. erfordert zu seiner Erwärmung auf den Siedepunkt $100 - t$ Calorien, sodann zur Verwandlung des Wassers von 100^0 in Dampf von 100^0 noch weitere 537 Calorien. Sind also A Kilogramm (oder Liter) Wasser von t^0 in Dampf von 100^0 verwandelt worden, so werden dem Kessel A $(637 - t)$ Calorien mitgetheilt.

Das für diesen Zweck bestimmte Calorimeter von Bolley ist im Wesentlichen ein Dampfkessel, welcher mehrere tausend Liter Wasser fasst, mit eingebauter Feuerung, um Wärmeverluste nach aussen möglichst zu vermeiden. Die Luft wird dem Feuer durch ein Gebläse zugeführt; die Verbrennungsgase passiren in einem Rohr zunächst das Wasser des Dampfkessels, dann ein besonderes Gefäss mit Kühlwasser. Der Kessel ist zur Verhinderung von Wärmeverlusten mit einem hölzernen Mantel umkleidet.

Als Muster einer mit allen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Untersuchung mag eine Reihe von Versuchen St. Claire Deville's über den Brennwerth von Mineralölen genannt werden [1]).

Wünscht man sich den normalen Verhältnissen der Praxis noch mehr zu nähern, indem man die Anwendung des Gebläses aufgiebt und den natürlichen Luftzug an die Stelle treten lässt, so ist zur Herstellung desselben nöthig, dass die Verbrennungsgase mit hoher Temperatur in den Schornstein gelangen; man darf ihnen also ihre Wärme nicht mehr nahezu vollständig entziehen, indem man das Abzugsrohr mit Kühlwasser umgiebt. In Folge dessen geht ein sehr beträchtlicher Theil Wärme für den Dampfkessel verloren, den in Rechnung zu ziehen ganz unerlässlich ist. Man findet denselben, indem man das Gewicht der Verbrennungsproducte G (welches gleich ist dem der Kohle und dem der Luft, die zu ihrer Verbrennung gedient hat) multiplicirt mit ihrer specifischen Wärme c [2]) und mit der Differenz zwischen ihrer Temperatur und der der Luft; er ist also $= G c (t' - t)$.

In dieser Weise wurde eine sehr umfassende Versuchsreihe über den Heizwerth verschiedener Kohlensorten von Bunte in der Münchener Heizversuchsstation durchgeführt. Die Untersuchung hatte zugleich den Zweck, Erfahrungen darüber zu sammeln, ein wie grosser Theil des gesammten Heizwerthes der Kohlen unter wechselnden Bedingungen dem Dampfkessel zu Gute kommt und wie sich die Verluste auf die verschiedenen Ursachen vertheilen. Diese Verlustquellen sind bisher nur zum Theil erwähnt worden; es sind die folgenden: 1) Kohle, welche unverbrannt durch den Rost fällt, 2) Russ und unvollständig verbrannte Gase, besonders Kohlenoxyd, 3) die Wärme, welche von den Gasen ungenutzt dem Schornsteine zugeführt wird, 4) Wärmestrahlung von Kessel und Mauerwerk, 5) Wärme, welche mit der heissen Asche verloren geht. — Ihnen gegenüber steht eine Fehlerquelle, welche die Verdampfungskraft des Brennmaterials zu hoch erscheinen lässt; es ist das der Umstand, dass jeder Kessel mehr oder weniger „nassen" Dampf liefert, d. h. dass Wasser in Form von Tröpfchen von dem Dampf mitgerissen und für dasselbe irrthümlicher Weise ebenfalls die Verdampfungswärme gerechnet wird.

[1]) Comptes rendus, Bd. 66 u. 68; Dingler's Journal, Bd. 189, 192 u. 193.

[2]) Dieselbe kann in allen Fällen mit genügender Annäherung gleich 0,25 gesetzt werden.

Hiernach ist klar, dass die absolute Bestimmung des Heizwerthes durch Verdampfungsversuche eine äusserst schwierige Aufgabe ist, die nur mit complicirtem Apparat und unter Beobachtung mannigfaltiger Vorsichtsmaassregeln gelöst werden kann und deshalb einen grossen Aufwand an Geldmitteln wie an Zeit erfordert. Sie kann daher nur da in Frage kommen, wo ganze Reihen von Versuchen ausgeführt werden sollen, wesentlich also nur in wissenschaftlich-technischen Instituten. Der einzelne Industrielle wird sich damit begnügen müssen, an seinem Dampfkessel vergleichende Versuche mit den verschiedenen Brennstoffen anzustellen — Versuche, die freilich nicht zu allgemein gültigen Zahlen führen können, sondern nur für den benutzten Apparat Geltung haben, die aber die gewünschte Entscheidung darüber geben, welche der zur Wahl stehenden Kohlensorten im vorliegenden Falle den Vorzug verdient [1]). Dabei ist natürlich nothwendig und wichtig, dass nicht etwa eine stets gleichbleibende Leitung der Verbrennung angestrebt werde, dass vielmehr Dicke der Kohlenschicht, Grösse des Luftüberschusses u. s. w. für jede einzelne Kohle möglichst günstig gewählt werden, was nicht ohne Schwierigkeit ist. Es kommt also viel auf Einsicht und Geschick des Heizers an.

Das Wasser, welches zur Speisung des Kessels dienen soll, wird in für den ganzen Versuch ausreichender Menge in einem Reservoir mit Wasserstandszeiger vorräthig gehalten, um es mit stets gleichbleibender Temperatur verwenden und den Verbrauch schliesslich bequem feststellen zu können. Um die während der Periode des Anheizens vom Wasser, vom Kessel, von der Mauerung aufgenommenen Wärmemengen, sowie die, welche das zum Anheizen verwendete Holz geliefert hat, nicht in Rechnung ziehen zu müssen, beginnt man den Versuch erst, sobald das Wasser zum Kochen gekommen ist und lässt auch die auf dem Rost befindlichen glühenden Kohlen so weit niederbrennen, dass der Rest gerade noch zum Anzünden des demnächst aufzuwerfenden Versuchsmaterials hinreicht. Sind 1500 bis 2000 kg Kohle verbrannt, so lässt man bis auf einen möglichst gleichen Rest niederbrennen und speist den Kessel mit Vorsicht, so dass er gleichen Wasserstand hat wie am Anfange des Versuchs. Es ist dann also der ganze Apparat schliesslich wieder im gleichen Zustande wie beim Beginne und es ist einerseits ein bekanntes Gewicht Kohle andererseits eine bekannte Wassermasse durch ihn hindurchgegangen. Auf die Wärme, welche mit den abziehenden Verbrennungsgasen verloren geht, wird bei diesem Verfahren keine

[1]) Es ist vorausgesetzt, dass bei diesen Versuchen das Wasser aus einem offenen Kessel verdampft. Gestatten indess die Verhältnisse die Ausserbetriebsetzung eines Kessels nicht, so kann man auch wohl die Maschine arbeiten lassen, was freilich wegen der hierdurch bedingten anderweitigen Einrichtung der Speisevorrichtung weniger einfach und sicher ist. Auch in solchem Falle ist anzurathen, nicht die Arbeitsleistung sondern das verdampfte Wasser zu messen und nur den höheren Druck der Dämpfe und die diesem entsprechende höhere Temperatur derselben in Rechnung zu ziehen.

Rücksicht genommen. Dagegen pflegt man noch die „praktische Asche“ zu bestimmen, d. h. das Gewicht des auf Rost und im Aschenfall bleibenden Rückstandes einschliesslich der darin enthaltenen Kohlentheilchen, welche für die Verbrennung verloren gehen.

Beispielsweise sei mitgetheilt, dass bei einer auf der kaiserlichen Werft zu Wilhelmshafen ausgeführten Versuchsreihe die durch 1 kg Kohle verdampften Wassermengen, auf eine Anfangstemperatur von 0^0 berechnet, zwischen 6,945 und 8,555 kg schwankten.

IV.

Pyrometrische Bestimmungen.

Uebersicht. Pyrometrie ist die Messung hoher Temperaturen, insbesondere solcher, die sich mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmen lassen. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, neben den eigentlichen pyrometrischen Methoden und Apparaten auch diejenigen Anwendungen des Quecksilberthermometers mit abzuhandeln, welche besondere, bei Messung niedrigerer Wärmegrade entbehrliche Vorsichtsmaassregeln erfordern.

Zur Zeit werden zuverlässige Messungen hoher Temperaturen in der technischen Praxis noch immer verhältnissmässig selten ausgeführt; in den meisten Fällen benutzt man, wo es auf Einhaltung bestimmter Temperaturen ankommt, mehr oder weniger zuverlässige, durch die Erfahrung gegebene Merkmale und Handgriffe. Wenn solche auch für manche Zwecke ausreichen, so ist doch für viele Fälle eine Kenntniss der thatsächlichen Temperaturen erwünscht und zweifellos muss eine ausgedehntere Beobachtung und Berücksichtigung der Temperatur für viele technische Processe von Vortheil sein. Vorliegender Abschnitt dieses Werkes möchte durch Aufzählung der praktisch anwendbaren pyrometrischen Methoden zu solcher allgemeineren Anwendung derselben Veranlassung geben.

Angewendet oder vorgeschlagen hat man zur Messung hoher Temperaturen:

1. die Ausdehnung starrer Körper,
2. die Ausdehnung von Flüssigkeiten,
3. die Ausdehnung der Luft oder anderer Gase,
4. die Druckänderung abgesperrter Gase,
5. die Verschiedenheit der Schmelzpunkte verschiedener Legirungen,

6. die Uebertragung der Wärme auf thermometerartige Vorrichtungen durch Strahlung oder Leitung,
7. die Erwärmung, welche kalte Körper erleiden durch das Hinzubringen von Körpern, welche auf die zu messende Temperatur erhitzt worden sind (calorimetrische Temperaturbestimmung),
8. das Schwinden thoniger Körper beim Erhitzen (Wedgwood's Pyrometer),
9. die Aenderung der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit (akustische Pyrometer),
10. die Helligkeit oder die Farbe des von glühenden Körpern ausgestrahlten Lichtes (optische Pyrometer),
11. die Thermoelektricität,
12. die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes,
13. die Dissociation (Lamy's Marmorpyrometer).

Mit Rücksicht auf den Zweck dieses Werkes muss von einer detaillirten Besprechung aller der zahlreichen Pyrometer abgesehen werden, welche wegen ihrer Unzuverlässigkeit unbrauchbar sind, und ebenso muss der Nachweis unterbleiben, dass und warum diese Instrumente unzuverlässig sind; es mag genügen, auf die Arbeiten Fischer's[1]) und des Referenten[2]) hinzuweisen, welche solche Nachweise geben. Die grösste Zahl der überhaupt construirten Pyrometer verwendet die verschieden starke Ausdehnung, welche zwei verschiedene starre Körper, gewöhnlich zwei Metalle, durch die Wärme erleiden; da aber alle starren Körper nach dem auf starke Erhitzung folgenden Abkühlen bleibende Veränderungen ihrer Dimensionen zeigen, und diese Veränderungen bei wiederholtem Erhitzen sich vergrössern, sind alle auf diesem Princip beruhenden Pyrometer-Constructionen zu verwerfen.

Von den auf der Ausdehnung flüssiger Körper beruhenden Vorrichtungen zur Temperaturmessung verdient nur das Quecksilberthermometer Berücksichtigung; Thermometer mit geschmolzenen Metallen oder Legirungen für höhere Temperaturen sind zwar in Vorschlag gekommen, aber ganz untauglich.

Die Volumen- oder Druckzunahme luftförmiger Körper beim Erwärmen ermöglicht die weitaus genaueste Messung hoher Wärmegrade; der zu solchen Messungen dienende Apparat, das Lufthermometer[3]), ist

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1877, Bd. 225, S. 272 u. 463. — 1878, Bd. 230, S. 319.

[2]) Programm der k. h. Gewerbeschule zu Chemnitz 1873; im Auszuge in Dingler's polyt. Journ. 1873, Bd. 193, S. 516 und in Poggendorff's Annalen 1873, Bd. 149, S. 186.

[3]) Genaue Angaben über Luftthermometer für hohe Temperaturen finden sich in der Arbeit des Referenten im Osterprogramm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873 und in Poggendorff's Annalen, Bd. 149, S. 188, sowie in der Untersuchung von Erhard und Schertel über die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legirungen im Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879.

aber so complicirt, so wenig transportabel und so schwierig zu behandeln, dass genaue luftthermometrische Bestimmungen selbst in den für wissenschaftliche Zwecke eingerichteten Laboratorien zu den Seltenheiten gehören. Man hat zwar vielfach versucht, handlichere Formen des Luftthermometers zu construiren; dies hat aber nur auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit geschehen können. Luftthermometer mit metallenen Gefässen lassen sich nur unterhalb der Glühhitze verwenden, weil bei höheren Temperaturen die Metalle beträchtliche Diffusion zwischen dem Inhalte des Gefässes und der Umgebung zeigen. Die in der Glühhitze allein verwendbaren Porcellangefässe sind sehr zerbrechlich und werden auch bei den subtilsten Laboratoriumsversuchen in der Regel nach wenigen Messungen undicht; für technische Zwecke sind sie schlechterdings unbrauchbar. Aus diesen Gründen soll die genauere Betrachtung des Luftthermometers hier unterbleiben.

Die Beobachtung des Schmelzens verschieden zusammengesetzter Legirungen ist von mehreren Seiten zu Temperaturbestimmungen empfohlen worden, aber erst in neuester Zeit haben die Untersuchungen von Erhard und Schertel (siehe weiter unten) wirklich zuverlässige Werthe für die Schmelzpunkte geliefert und so diese Methode brauchbar gemacht.

Eine Herabminderung der zu messenden Hitze bis zu einem durch das Quecksilberthermometer messbaren Grade mit Hülfe der Wärmeleitung oder -strahlung liefert in keiner Weise vergleichbare Resultate.

Die calorimetrische Methode ist zur Zeit eine der für technische Zwecke empfehlenswerthesten und wird deshalb ausführlich behandelt werden.

Die Volumenverminderung (das Schwinden) thoniger Körper kann bei niedrigerer Temperatur in längerer Zeit eben so stark auftreten, wie bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit; überdies ist sie ganz von der Natur der angewendeten Masse abhängig, daher für Wärmemessungen unbrauchbar.

Die akustischen Pyrometer sind, wenn sie auch bei richtiger Anwendung richtige Resultate geben können, für die Praxis keinesfalls anwendbar und die optischen Methoden der Temperaturmessung sind theils zu complicirt für den praktischen Gebrauch, theils ganz unzuverlässig wegen des Einflusses, den die Helligkeit des Beobachtungsraumes äussert.

Die thermoelektrischen Pyrometer geben nicht nur unter einander ganz verschiedene Resultate, sondern auch an einem und demselben Instrumente dieser Art zeigen sich bei fortgesetztem Gebrauche so starke Aenderungen, dass an eine wirkliche Verwendung nicht zu denken ist.

Das auf der Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes beruhende Siemens'sche Pyrometer (siehe unten) giebt recht gute Resultate.

Die Voraussetzungen über den Dissociationsvorgang, auf welche Lamy die Construction seines Kalkpyrometers gegründet hat, sind gänzlich falsche, so dass dieses Instrument durchaus unbrauchbar erscheint.

Der Stand der Pyrometrie ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes nicht wesentlich verändert; zahlreiche seither vorgeschlagene neue Pyrometerconstructionen greifen immer auf alte, längst als unzuverlässig erkannte Methoden, meist auf die Ausdehnung starrer Körper, zurück und verdienen deshalb keine Berücksichtigung. Ein in der vorigen Auflage auf anderseitige Empfehlung hin berücksichtigtes Instrument muss hier wegbleiben, weil es sich nicht bewährt hat.

Die Untersuchung selbst. Das Quecksilberthermometer zur Messung hoher Temperaturen. Obgleich die Verwendbarkeit des Quecksilberthermometers durch den verhältnissmässig niedrigen Siedepunkt des Quecksilbers begrenzt ist, kann dasselbe in vielen Fällen doch mit Vortheil benutzt werden, in denen es bislang noch nicht häufig gebraucht wird, insbesondere zur Untersuchung abziehender Schornsteingase, welche vielfach einen Anhalt zur Beurtheilung der Wärmeausnutzung in einer Feuerungsanlage darbietet. Es sollte z. B. bei keiner Dampfkesselfeuerung die Temperatur der Feuerluft im Fuchse eine so hohe sein, dass sie nicht mit dem Quecksilberthermometer zu messen wäre.

Bevor man ein Quecksilberthermometer anwendet, hat man sich zu überzeugen, dass die Temperatur keine für dasselbe gefährliche Höhe erreicht. Ein Stückchen Blei, am einfachsten ein ringförmiger Abschnitt von einem Bleirohre, in Ermangelung eines solchen ein durchbohrtes Stück Bleiblech oder ein anderes flach geschlagenes und mit einem Loche versehenes Bleistück wird in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, eingeführt und einige Minuten darin gelassen; wenn dasselbe nicht schmilzt, so ist die Temperatur für das Quecksilberthermometer nicht zu hoch. Führt eine Oeffnung senkrecht von oben in den Raum, so senkt man das Bleistück mittels eines Drahtes ein; ist eine horizontale oder schräge Oeffnung vorhanden, so bindet man das Blei mit Hülfe von etwas Draht an einen dünnen Eisenstab und schiebt es mit diesem durch die Oeffnung. Natürlich muss man die Länge des Drahtes oder Stabes so bemessen, dass das Bleistück wirklich an die Stelle kommt, deren Temperatur untersucht werden soll; die Oeffnung verstopft man, während sich der Draht oder Stab darin befindet, um ein Eindringen von kalter Luft zu verhindern, mit Putzfäden oder mit Lehm.

Die gewöhnlichen Thermometer von 2 bis 4 Decimeter Länge, wie sie in Laboratorien gebraucht werden, lassen sich für Beobachtungen an Feuerungsanlagen selten unmittelbar verwenden, weil es sich dabei meist um Messungen in Räumen handelt, die von dickem Mauerwerk um-

schlossen sind. Man muss sich deshalb entweder besonders langer Thermometer bedienen, die eigens für die vorliegenden Verhältnisse nach Maass angefertigt werden, oder man muss einen geeigneten Hülfskörper die zu messende Temperatur annehmen lassen, ihn dann rasch aus dem Untersuchungsraume herausziehen und mit einem gewöhnlichen Thermometer prüfen.

Die unmittelbare Anwendung genügend langer Thermometer hat den Vorzug, dass sie eine fortdauernde Ablesung der Temperatur gestattet und auch kleine Temperaturschwankungen rasch angiebt; die wegen ihrer Länge kostspieligen Thermometer werden aber bei nicht ganz sorgsamer Behandlung leicht zerbrochen, durch zu rasche Erwärmung zersprengt oder sie können, wenn sie dauernd am Beobachtungsorte befestigt sind, durch den Druck des Quecksilberdampfes gesprengt werden, wenn die Temperatur einmal eine ungewöhnliche Höhe erreicht. Jedenfalls müssen solche Thermometer eine genügend feste Schutzhülle erhalten; sie werden in ein Rohr von Eisen oder Messing so gefasst, dass nur der Theil mit der Scala sichtbar ist; am besten erhält das Schutzrohr auf die Länge der Scala zwei einander gegenüberliegende, genügend breite Längsschlitze, durch deren einen man auf die Scala sieht, während durch den anderen das für die Beleuchtung der (durchscheinenden Milchglas-) Scala erforderliche Licht einfallen kann. Das Thermometer darf mit dem Schutzrohre nur an einer Stelle (wo möglich am oberen Ende) fest verbunden werden, weil andernfalls die ungleiche Ausdehnung von Metall und Glas ein Zerbrechen des Glases veranlassen würde; durch etwas zwischengestopften Asbest lässt sich verhindern, dass der untere nicht befestigte Theil des Thermometers in der Hülle klappert.

Das Quecksilbergefäss kann ganz aus dem Schutzrohre vorragen, wenn es sich um sehr empfindliche Messungen handelt; dann erfordert das Instrument aber die sorgsamste Behandlung, damit es nicht durch Anstossen zerbrochen wird oder durch raschen Temperaturwechsel zerspringt.

Soll das Gefäss besser gegen das Zerbrechen geschützt sein, aber kleine Temperaturänderungen noch rasch angeben, so schliesst man es mit in das Schutzrohr ein, macht aber den das Gefäss umgebenden Theil des letzteren siebartig durchlöchert; bei dieser Form der Fassung hat man immer noch einige Vorsicht nöthig, um ein Springen des Glases durch sehr raschen Temperaturwechsel zu verhüten; die Durchbohrungen müssen unter Anwendung eines Bürstchens von Zeit zu Zeit gereinigt werden, wenn sie sich beim Gebrauch durch Russ, Flugasche oder dergleichen verstopfen.

Hüllt man das Quecksilbergefäss ganz in das unten völlig geschlossene Schutzrohr ein, so ist ein Springen auch bei plötzlichem bedeutendem Temperaturwechsel nicht zu befürchten, das Instrument büsst aber dadurch etwas von seiner Empfindlichkeit ein; es lässt kleine rasche

Schwankungen der Temperatur nicht mehr erkennen und zeigt bei steigender Temperatur etwas zu niedrig, bei fallender etwas zu hoch. Diese Uebelstände werden um so beträchtlicher, je dicker die Wandung des Schutzrohres ist und je weiter sie von dem Quecksilbergefässe absteht; bei einem Thermometer, das in verticaler Stellung dauernd befestigt wird und ein eisernes Schutzrohr hat, kann man den Zwischenraum zwischen dem Gefässe und der Wand des Schutzrohres mit Quecksilber ausfüllen, welches die Wärme von dem Schutzrohre auf das Thermometer gut überträgt.

Werden lange Thermometer in verticaler Stellung gebraucht, so können sie, wie die gewöhnlichen Thermometer, über dem Quecksilber einen luftleeren Raum haben, weil dann der Druck der langen Quecksilbersäule den fehlenden Luftdruck ersetzt und so eine Erniedrigung des Siedepunktes des Quecksilbers verhindert. Beträgt die Länge des Quecksilberfadens etwa $^3/_4$ m, so ist der Druck, den dieser bei senkrechter Stellung ausübt, gleich dem der Atmosphäre und es wird dann das Quecksilber im Gefässe auf 350° C. erwärmt werden können, ohne zu sieden und in Folge der Dampfentwickelung den Quecksilberfaden in die Höhe zu schleudern; ein Thermometer mit einem verticalen Faden von etwas über $1^1/_2$ m Länge verträgt sogar eine Erwärmung auf 400° C., ohne dass das Quecksilber siedet. Sollen die Thermometer in wenig geneigter oder horizontaler Stellung benutzt werden, so darf der Raum über dem Quecksilber nicht luftleer sein, weil dann schon eine mässige Erwärmung eine Bildung von Quecksilberdampf veranlassen und dadurch die Röhre des Thermometers ganz mit Quecksilber ausfüllen würde; es muss vielmehr der nicht vom Quecksilber erfüllte Theil des Rohres mit Luft oder besser noch (um eine Oxydation des Quecksilbers zu verhüten) mit reinem Stickstoffgas unter einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären gefüllt sein; solche Thermometer müssen am Ende der Röhre eine Erweiterung haben, damit das Quecksilber im Rohre steigen kann, ohne eine zu beträchtliche Steigerung des Drucks des eingeschlossenen Gases und dadurch ein Zerspringen des Thermometers zu bewirken.

Stellt man ein solches stickstoffgefülltes Thermometer mit langem Faden auf den Kopf, so kann es leicht geschehen, dass der Druck des Quecksilbers dieses trotz des entgegenwirkenden Gasdrucks in die Erweiterung des Rohres treibt; beim Wiederaufrichten bleibt dann in der Regel ein Theil des Quecksilbers in der Erweiterung und es tritt dafür Stickstoff in das Rohr oder er gelangt wohl gar bis in das Gefäss; in diesem Fall ist das Thermometer nicht mehr zu gebrauchen. Solche Thermometer werden deshalb leicht beim Transport verdorben und man wird, wenn es die Beschaffenheit des Raumes, in dem die Messungen zu machen sind, irgend gestattet, luftleere Thermometer in verticaler Lage anwenden und nur im Nothfalle zu horizontalen mit Stickstofffüllung seine Zuflucht nehmen.

Wo es nicht darauf ankommt, in jedem Augenblick eine Ablesung des Thermometers ohne Weiteres vornehmen zu können oder kleine, rasch verlaufende Temperaturschwankungen zu beobachten, bedient man sich mit Vortheil eines Hülfskörpers. Ein Stück Gusseisen oder Kupfer von der in Fig. 5 in halber Grösse dargestellten Form hat eine schräg eingebohrte Höhlung *h* und einen horizontal durchbohrten Knopf *k*. In der Wandung des Raumes, dessen Temperatur zu messen ist, wird eine Oeffnung von solcher Weite angebracht, dass der Hülfskörper bequem eingeführt werden kann. Lässt sich eine Oeffnung vertical von oben durchbrechen, so wird der Körper an einen Draht gehängt, dessen eines Ende durch die Durchbohrung von *k* gezogen ist, während das andere an dem die Oeffnung verschliessenden Deckel befestigt wird; natürlich muss die Länge des Drahtes so bemessen sein, dass der Hülfskörper an die gehörige Stelle kommt. Bei Neuanlagen lässt sich die Oeffnung zum Einführen des Körpers am besten durch Einmauerung eines Stückes Chamotterohr herstellen. Der aus Holz, Eisen oder Chamotte bestehende Deckel kann erforderlichenfalls durch eine dünne Lage von Putzfäden oder von Lehm gedichtet werden. Kann man eine Oeffnung nur horizontal durchbrechen, so bedient man sich zur Einführung des Hülfskörpers eines etwa fingerdicken Eisenstabes, der am vorderen Ende einen dünneren Fortsatz hat, welcher durch die Durchbohrung des Knopfes *k* gesteckt wird, Fig. 6; ein Vorstecker verhindert das Herabgleiten des Hülfskörpers von dem Stabe. Die horizontale Oeffnung erhält man in Ziegelmauerwerk durch Aussparen eines kleinen Canals von rechteckigem Querschnitt oder durch Einmauern eines Chamotterohres, dessen Weite etwas grösser ist, als die Höhe des Hülfskörpers. Den Eisenstab kann man mit einem Querstück oder einem Ansatz versehen, bis zu welchem er in die Oeffnung eingeschoben werden muss, damit der Körper an die richtige Stelle gelangt; hinter dem Querstück oder Ansatz erhält der Stab einen hölzernen Griff zum bequemeren Anfassen. Zum Verschluss der Oeffnung dient entweder ein Deckel, der um ein an seinem oberen Rande angebrachtes Charnier drehbar ist, oder ein passender Stopfen; am unteren Theile muss der Deckel einen Ausschnitt, der Stopfen eine Rinne erhalten, damit der Verschluss auch stattfinden kann, während der Eisenstab eingelegt ist; Putzfäden oder Lehm dienen zur Dichtung, wenn in dem zu untersuchenden Raume ein merkbar geringerer Luftdruck herrscht als aussen, so dass ein Einsaugen kalter Luft zu befürchten

Fig. 5.

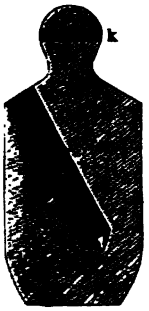
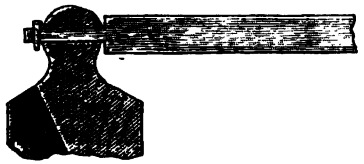


Fig. 6.



ist (dies ist immer der Fall bei den gewöhnlichen Rauchcanälen der Feuerungen).

Man setzt den Hülfskörper, nachdem man die Höhlung *h* etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat, 10 bis 15 Minuten der Einwirkung der zu messenden Temperatur aus, zieht ihn dann rasch zurück, senkt ein zur Verhütung des Zerspringens etwas vorgewärmtes Thermometer gewöhnlicher Grösse ohne Zeitverlust auf den Boden der Höhlung *h* ein und beobachtet die Quecksilbersäule; war das Thermometer nicht ganz bis zur Temperatur des Hülfskörpers vorgewärmt, so steigt es anfangs und man liest ab, sobald das Steigen aufhört; war das Thermometer über die Temperatur des Hülfskörpers erwärmt, so fällt es anfangs sehr rasch und man liest ab, sobald es anfängt nur noch langsam zu fallen. Natürlich muss die Temperaturmessung immer etwas zu niedrig ausfallen, weil der Hülfskörper bei dem Herausziehen aus dem Wärmeraume etwas Wärme verliert; der Fehler ist aber nicht gross, wenn man rasch operirt. Ein eiserner Hülfskörper nimmt wegen seiner geringeren Wärmeleitungsfähigkeit und seiner grösseren specifischen Wärme die Temperatur des Wärmeraumes langsamer an, verliert sie aber aus den nämlichen Gründen auch langsamer als ein Kupferkörper. Die zu benutzenden Thermometer sollen kleine, cylindrische Quecksilbergefässe, übergeschmolzene Glashülle und Milchglasscala haben und etwa 400 mm lang sein. Bei dieser Länge des Quecksilberfadens vertragen sie, weil sie in nahezu senkrechter Stellung angewendet werden, luftleer eine Erwärmung bis etwas über 300° C., ohne dass das Quecksilber siedet; will man Temperaturen bis zu 350° C. messen, so muss man Thermometer mit Stickstofffüllung anwenden. Der Transport solcher kurzen Thermometer mit Stickstofffüllung ist weniger bedenklich als der von langen, weil der Druck des Gases mehr als genügend ist, dem Druck des kurzen Quecksilberfadens auch bei umgekehrter Stellung des Thermometers zu widerstehen. Das Vorwärmen der Thermometer geschieht, indem man sie rasch durch eine Weingeistflamme oder über der Flamme eines Bunsenbrenners hin- und herbewegt; es empfiehlt sich, die Erwärmung nicht ganz, aber doch nahe bis zu der muthmaasslichen Temperatur zu treiben, weil das Aufhören des Steigens schärfer zu beobachten ist als der Uebergang vom raschen zum langsamen Fallen. Das heiss aus dem Hülfskörper herausgezogene Thermometer hänge man so an einem Haken auf, dass der untere Theil frei schwebt; bei der Berührung mit einem kalten Körper kann es zerspringen. Bei einiger Vorsicht wird man nicht leicht ein derartiges Thermometer zerbrechen oder zersprengen und wenn ja eines verunglückt, so ist der Verlust nicht so erheblich, wie beim Zerbrechen eines langen Thermometers. Treten in dem zu untersuchenden Raume Russ oder Flugasche auf, oder bröckelt Schmutz von den Wandungen der Oeffnung ab, durch welche der Hülfskörper eingeführt wird, so überzeuge man sich von Zeit zu Zeit, dass die Höhlung des Hülfskörpers nicht so viel dieser Verunreinigungen enthält,

dass die Berührung des Thermometers mit dem Quecksilber in der Höhlung gestört wird [1]).

Temperaturbestimmungen durch Schmelzpunktbeobachtungen. Bringt man in einen Raum, dessen Temperatur man zu erfahren wünscht, eine Reihe verschieden schwerflüssiger Substanzen, deren Schmelzpunkte sicher bekannt sind, und lässt sie so lange in dem Raume verweilen, dass sie sicher die Temperatur desselben annehmen, so ergeben die Schmelztemperaturen der schwerflüssigsten von den geschmolzenen und der leichtflüssigsten von den fest gebliebenen Substanzen in sehr einfacher Weise die Grenzen, zwischen welchen die Temperatur des Raumes liegt. Leider ist die Anwendbarkeit dieser einfachen Methode aus mehrfachen Gründen eine beschränkte. Die zu benutzenden Substanzen müssen leicht in genügender Reinheit zu beschaffen sein und dürfen sich beim Gebrauche nicht verändern, insonderheit keine Aenderung des Schmelzpunktes erfahren und die Unterschiede der einzelnen Schmelzpunkte dürfen nicht gar zu grosse sein.

Für Temperaturen von geringer Höhe kann man Zinn, Wismuth, Blei, Zink und Antimon benutzen; die Schmelzpunkte sind:

Zinn	230° C.
Wismuth . . .	256° „
Blei	330° „
Zink	360° „
Antimon . . .	432° „

Diese Körper sind im Handel von genügender Reinheit zu haben; sie oxydiren sich zwar leicht, man kann sie aber ihres nicht gar hohen Preises wegen leicht erneuern und auch durch Umschmelzen des gebrauchten Materials das wieder verwendbare Metall von dem gebildeten Oxyde trennen. Legirungen dieser und anderer unedler Metalle lassen sich zwar in sehr verschiedenen Graden der Schmelzbarkeit herstellen, sind aber für Temperaturbestimmungen nicht zu verwenden, weil sie sämmtlich ihren Schmelzpunkt durch ungleich rasche Oxydation ihrer Bestandtheile ändern und weil wenigstens viele von ihnen grosse Neigung zur Entmischung besitzen. Es fehlt deshalb an geeigneten Substanzen zur Ermittelung von Temperaturen zwischen den Schmelzpunkten des Antimons und des Silbers (von 432° bis 954° C.). Für das Intervall vom Schmelzpunkte des Silbers bis zu dem des Platins (1775° C.) besitzen wir aber eine vortreffliche Reihe brauchbarer Substanzen in den von Prinsep vorgeschlagenen Legirungen des Goldes mit Silber und mit Platin. Früher konnten diese Prinsep'schen Legirungen nur

[1]) Gute und preiswerthe Thermometer für die vorerwähnten Zwecke liefern unter Anderen William Haak in Jena (gewöhnliche Grösse ohne Stickstoffüllung 6 Mark) und Robert Götze in Leipzig, Härtelstr. 6 (mit Stickstoffüllung etwa 9 Mark).

dienen zur Wiedererkennung einer gewissen, aber ihrer Höhe nach unbekannten Temperatur oder zur Entscheidung, welche von zwei Temperaturen die höhere ist; in neuerer Zeit aber sind die wirklichen Schmelzpunkte dieser Legirungen von Erhard und Schertel[1]) durch genaue Untersuchung mit dem Porcellanluftthermometer ermittelt worden, so dass sie nun zu richtigen Temperaturbestimmungen dienen können.

Die ermittelten Werthe sind folgende:

Gewichtsprocente		Schmelzpunkt	Gewichtsprocente		Schmelzpunkt
Silber	Gold		Gold	Platin	
		°C.			°C.
100	—	954	65	35	1285
80	20	975	60	40	1320
60	40	995	55	45	1350
40	60	1020	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1420
—	100	1075	40	60	1460
			35	65	1495
Gold	Platin		30	70	1535
			25	75	1570
100	—	1075	20	80	1610
95	5	1100	15	85	1650
90	10	1130	10	90	1690
85	15	1160	5	95	1730
80	20	1190	0	100	1775
75	25	1220			
70	30	1255			

Die Temperaturen sind bis zu 1400°C. mit dem Luftthermometer gemessen worden; die höheren Werthe wurden durch graphische Interpolation unter Zuhülfenahme der von Violle ermittelten Schmelztemperatur des Platins bestimmt.

Die oben erwähnten, leicht schmelzbaren Metalle wendet man am bequemsten in Form kleiner Ringe von etwa 1 cm Weite und 3 mm Dicke an, die man in einer nach Art einer Kugelform zangenförmig eingerichteten eisernen Form giesst. Man hängt die Ringe entweder an einen Draht, dessen unteres Ende man zu einer Oese biegt oder schiebt sie auf einen dünnen Eisenstab, der am Ende mit einem Querbolzen ver-

[1]) Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1879.

sehen ist, damit die Ringe nicht herunter gleiten können. Das Einsenken der Ringe am Drahte ist, wenn es die örtlichen Verhältnisse gestatten, dem Einschieben am Stabe vorzuziehen, weil der dünnere Draht rascher selbst warm wird und deshalb den Ringen weniger Wärme entzieht. Es ist nöthig, die der Einwirkung der Hitze ausgesetzten Ringe von Zeit zu Zeit etwas zu erschüttern, weil eine unter dem Einflusse der heissen Luft sich bildende Oxydhaut das Abtropfen des geschmolzenen Metalls erschweren kann; die Erschütterungen dürfen aber nur mässige sein, weil einige von den Metallen schon bei einer weit unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur zerbrechlich sind.

Will man die geschmolzenen Metalle nicht verloren geben, so muss man die Ringe einzeln in kleinen, nicht zu flachen Löffeln aus Schwarzblech der Einwirkung der Wärme aussetzen; auch dabei ist ein gelindes Schütteln nöthig, damit nicht die gebildete Oxydhaut die Ringform auch nach dem Schmelzen erhält. Die Anwendung der Löffel verlangsamt aber die Erwärmung der Ringe erheblich und dürfte sich höchstens bei Wismuth wegen des höheren Preises dieses Metalles empfehlen.

Die Metalle für die Prinsep'schen Legirungen müssen im Zustande grösster Reinheit angewendet werden; man darf dieselben also nur aus einer zuverlässigen Quelle beziehen, wenn man nicht in der Lage ist, sie selbst rein darstellen zu können. Für die Herstellung der verschiedenen Mischungsverhältnisse ist es am bequemsten, die Metalle zu Draht ziehen zu lassen (das Ziehen von reinem Gold und Silber ist wegen der geringen Festigkeit des Materials schwieriger, als das der gewöhnlich verarbeiteten, legirten Metalle, gelingt aber bis zu einer Drahtdicke von $^1/_2$ mm recht gut). Von den Drähten werden Stücke von einiger Länge genau gemessen und gewogen; man kann dann leicht berechnen, welche Längen man abzuschneiden hat, um die verlangten Gewichte zu bekommen — ein unmittelbares Abwägen der einzelnen gebrauchten Gewichtsmengen ist mühsam und nur mit einer ganz feinen Wage ausführbar, weil man die einzelnen Legirungen nur in Quantitäten von $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ g herstellt und verwendet; selbst dann, wenn man sich einen grösseren Vorrath davon beschaffen will, empfiehlt es sich, die einzelnen Portionen einer und derselben Legirung getrennt aus ihren Bestandtheilen zusammen zu schmelzen, weil beim Schmelzen grösserer Mengen Ungleichmässigkeiten in der Mischung auftreten können.

Die zu einer Probe zu vereinigenden Metalle werden auf einer Kreideunterlage mit dem Löthrohr zusammengeschmolzen. Nur die Silbergoldlegirungen lassen sich vor dem gewöhnlichen Löthrohre gut durchschmelzen. Zur völligen Vereinigung der Platingoldlegirungen braucht man eine mit Sauerstoff gespeiste Flamme; man leitet entweder Sauerstoffgas anstatt der Luft in ein Gaslöthrohr oder bläst Sauerstoff durch ein gewöhnliches Löthrohr in die Flamme eines Gemenges von 2 Volumtheilen Aether und 1 Volumtheil absolutem Weingeist, das man in einer gewöhnlichen Weingeistlampe brennt. Die Sauerstoffflamme lässt man

nur so lange einwirken, dass das schon vorher so viel wie möglich vor dem gewöhnlichen Löthrohre zusammengeschmolzene Metallkorn eben durchschmilzt, wozu wenige Secunden genügen. Würde man die äusserst heisse Flamme zu lange einwirken lassen oder sich derselben gleich von vornherein zum Zusammenschmelzen der beiden Metalle bedienen, so könnte etwas von dem leichter flüchtigen Golde verdampfen und somit eine goldärmere Legirung entstehen als man erreichen will.

Die geschmolzenen Metallkörner lässt man rasch erkalten und schlägt sie dann mit dem Hammer flach, damit eine deutliche Formveränderung eintritt, wenn sie beim Gebrauch wieder schmelzen. Erkalten bei der Benutzung zur Temperaturbestimmung die geschmolzenen Körner langsam oder bleiben sie längere Zeit einer Temperatur ausgesetzt, welche ihren Schmelzpunkt nicht erreicht, ihm aber nahe kommt, so findet ein Krystallinischwerden und eine mehr oder weniger weitgehende Entmischung der Legirung statt, welche bei den Platingoldlegirungen durch das Auftreten einer mehr gelblichen Farbe sich bemerklich macht; solche Körner muss man vor neuem Gebrauche umschmelzen. Es empfiehlt sich, die Metallstückchen jedesmal der Einwirkung der zu messenden Temperatur nur so lange auszusetzen, bis sie diese angenommen haben; bei längerem Verweilen in der Hitze kann das Krystallinischwerden der nicht zum Schmelzen kommenden Legirungen die Unterscheidung von den wirklich geschmolzenen erschweren.

Ist man sicher, dass in dem Raume, in welchem die Legirungen erhitzt werden, ein Ueberschuss von Sauerstoff herrscht, so dass keinerlei Reduction stattfinden kann, so benutzt man als Unterlage für die Proben eine aus feuerfestem Thon und Quarz hergestellte Chamottemasse; in die ebene Oberfläche eines cylindrischen Stücks von solcher Masse bohrt man kleine Vertiefungen zur Aufnahme der Metallstückchen und bedeckt das Stück mit einem gewölbten Deckel aus gleicher Masse, wenn es gilt, etwaige Verunreinigungen von den Metallproben abzuhalten.

Bei der Einwirkung reducirender Feuergase überziehen sich die auf Chamotte liegenden Platingoldlegirungen mit einer dünnen Schlackenhaut und nehmen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt an, wahrscheinlich durch Aufnahme von Silicium aus der Kieselsäure der Chamottemasse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, muss man, wenn man nicht eines Ueberschusses an Sauerstoff sicher ist, den Metallstückchen eine kieselsäurefreie Unterlage geben, am besten eine in ein Schälchen aus feuerfester Masse fest eingedrückte Schicht von reiner Magnesia.

Calorimetrische Bestimmungen. Bringt man zwei Körper von verschiedener Temperatur in innige Berührung, so giebt der wärmere an den kälteren so lange Wärme ab, bis beide gleich warm sind. Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus den beiden bekannten Anfangstemperaturen die gemeinschaftliche Endtemperatur berechnen, man

kann aber auch die Anfangstemperatur des einen Körpers berechnen, wenn man die Anfangstemperatur des anderen und die gemeinschaftliche Endtemperatur beider kennt.

Zur Untersuchung erhitzter Gebläseluft hat man mehrfach vorgeschlagen, einen kleinen Theil von dieser mit einer grösseren Menge gewöhnlicher Luft zu mischen und das Gemenge auf ein Quecksilberthermometer wirken zu lassen[1]). Dieses Verfahren kann einen brauchbaren Anhalt geben für die Beurtheilung, ob die Temperatur ein Mal höher oder niedriger ist, als die andere, wenn die Mengung immer unter möglichst gleichen Umständen geschieht; eine wirkliche Messung ist aber auf diese Weise nicht zu erreichen, weil das Mischungsverhältniss der kalten und warmen Luft weder genau zu ermitteln, noch überhaupt sicher constant zu halten ist. Selbst wenn, wie es nach dem Vorschlage von Bradbury geschehen soll, kalte und heisse Luft unter gleichem Druck durch Oeffnungen von verschiedenem Querschnitt getrieben wird, sind die gemischten Mengen keineswegs den Querschnitten proportional und das Mischungsverhältniss ist mit der Temperatur der heissen Luft veränderlich.

Dagegen lässt sich aus der von einem gewogenen, erhitzten Metallstück an eine bestimmte, kalte Wassermasse abgegebenen Wärmemenge die anfängliche Temperatur des Metallstücks in befriedigender Weise ermitteln. Als Metall ist zumeist Schmiedeeisen oder Platin benutzt worden, zum Theil auch Kupfer, welches sich aber weniger empfiehlt wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes und weil es sich schwerer als Eisen bearbeiten lässt. Platin ist an sich ganz empfehlenswerth, aber zu theuer; in der Hitze leidet es vielfach durch Berührung mit anderen Stoffen und bei der praktischen Verwendung kann es sogar leicht geschehen, dass ein erhitztes Stück im Ofen verloren geht. Eisen nutzt sich zwar in der Glühhitze rasch ab; es bedeckt sich mit einer Oxydschicht, welche nach jedem Gebrauche durch Abputzen entfernt werden muss; die dadurch veranlasste Arbeit ist aber so gering und ein gelegentlicher Ersatz der schliesslich unbrauchbar werdenden Eisenstücke so wenig kostspielig, dass das Schmiedeeisen als das für praktische Zwecke geeignetste Material erscheint; es soll deshalb hier ausschliesslich in Betracht gezogen werden.

Die zu erhitzenden Eisenstücke erhalten am besten Kugelform, weil sich Kugeln am leichtesten in das die Wassermasse enthaltende Gefäss, das Calorimeter, bringen lassen. Massive Kugeln nehmen die Wärme zu langsam an und geben sie zu langsam wieder ab, überdies zerreissen und zerspringen sie leicht bei der plötzlichen Abkühlung, sie werden deshalb nach dem Vorgange von Schneider[2]) nach drei auf einander

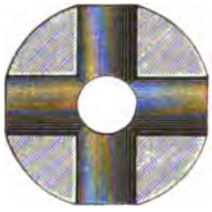
---

[1]) Main, Dingler's polyt. Journ. Bd. 221, S. 117; Hobson, dass. Bd. 222, S. 46; Bradbury, dass. Bd. 223, S. 621.

[2]) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1875, S. 16.

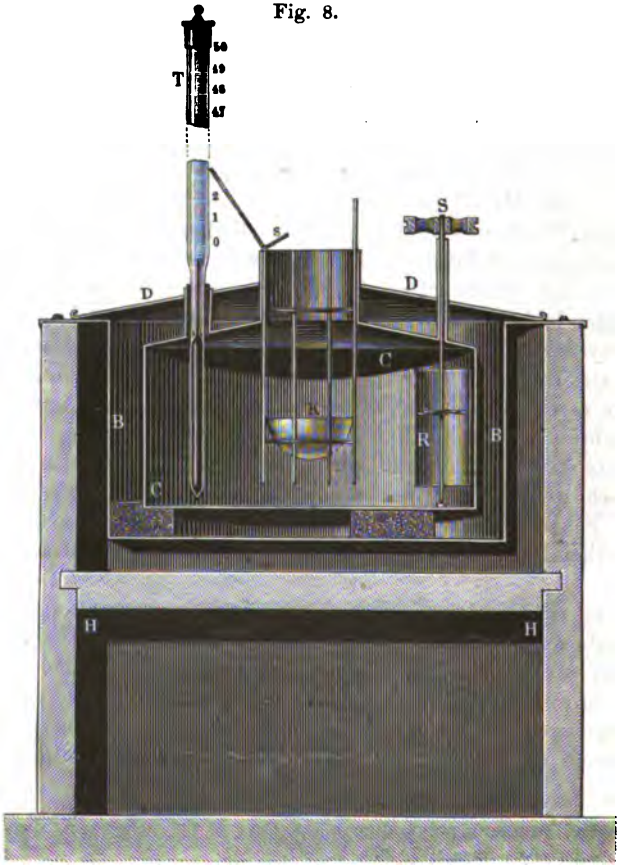
rechtwinkeligen Durchmessern durchbohrt, wie Fig. 7 im Durchschnitt zeigt. Die Form, welche Verfasser dem Calorimeter für Temperaturbestimmungen giebt, ist in Fig. 8 im Durchschnitt, in Fig. 9 in äusserer Ansicht dargestellt. Das eigentliche Calorimetergefäss *CC* besteht aus dünnem Messingblech, es fasst ca. 1 kg Wasser und ist unten cylindrisch, oben conisch; das Verhältniss der Höhe zum Durchmesser ist so gewählt, dass die Oberfläche thunlichst klein ist, um den Verlust oder die Zufuhr von Wärme durch Strahlung und Leitung möglichst zu vermindern. Ein cylindrisches Gefäss von blankem Weissblech *BB* mit losem conischem Deckel *DD* umgiebt in einem Abstande von etwa 1 cm das Calorimetergefäss, das durch drei

Fig. 7.



Nat. Grösse.

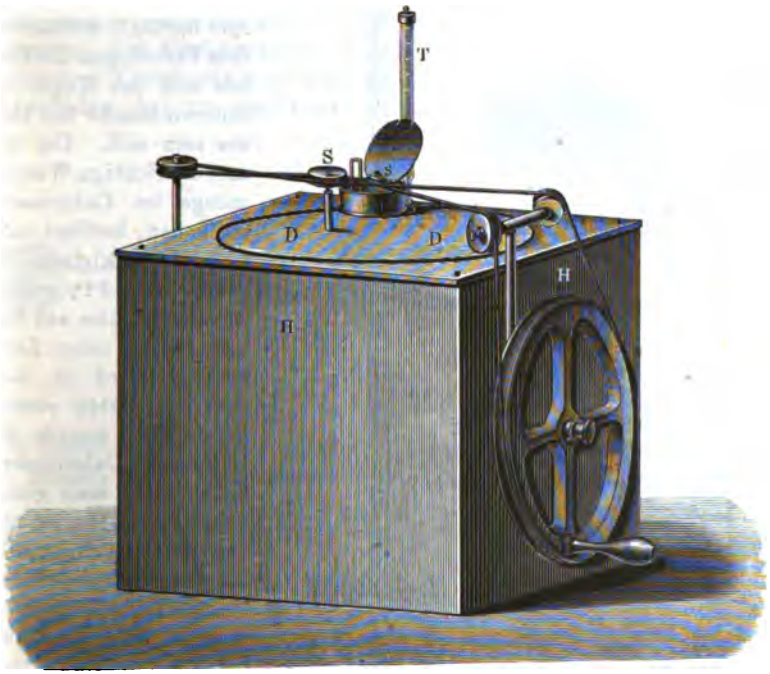
Fig. 8.



⅓ nat. Gr.

passend geschnittene, in *BB* gekittete Korkstücke getragen wird. *BB* ist in dem hölzernen Kasten *HH* befestigt; da Holz und stagnirende Luft die Wärme sehr schlecht leiten und blankes Metall die Wärmestrahlung abhält, ist auf solche Weise eine sehr vollkommene Wärmeisolation erzielt. Von den drei cylindrischen Hälsen des Calorimetergefässes dient der mittelste zum Einwerfen der Eisenkugel, in den kürzesten wird das Thermometer *T* mittels eines durchbohrten Korkes dicht eingesetzt; durch den ganz engen geht die Achse des Rührers *R*. Dieser besteht aus einem Rädchen mit sechs schiefstehenden Flügeln,

Fig. 9.



¼ nat. Gr.

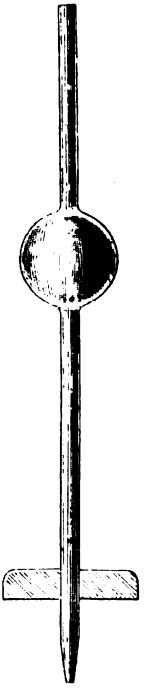
welches in einer oben und unten offenen, ganz dünnwandigen Messingröhre läuft; die Achse ist oben vierkantig, damit man eine Schnurrolle *S* aufstecken kann. Durch eine über das aussen am Holzkasten befindliche Kurbelrad und über drei Führungsrollen laufende dünne Schnur lässt sich *R* in rasche Drehung versetzen; die dadurch bewirkte lebhafte Circulation des Wassers befördert die Ausgleichung der Temperatur im Calorimeter. Das Thermometer *T* hat eine in Zehntelgrade getheilte Scala, an der noch Hundertelgrade nach Schätzung abgelesen werden können; das dünne cylindrische Quecksilbergefäss des-

selben (50 bis 60 mm lang) nimmt fast die ganze Höhe des Calorimeters ein. Zur Aufnahme der Eisenkugel dient der in Fig. 10 besonders gezeichnete, aus starkem Messingdraht bestehende Korb *K*. Der um ein Charnier drehbare Deckel desselben ist mit einem rechtwinkelig nach unten angesetzten Stift *s* versehen. Senkt man den Korb mit aufgeklapptem Deckel in den Hals des Calorimeters ein, so bleibt der Deckel am Rande des Halses hängen; lässt man dann eine Kugel in den Hals fallen, so schlägt diese auf den Stift *s*, schliesst dadurch den Deckel und dabei fällt der Korb bis auf den Boden des Calorimeters, so dass schliesslich der Deckel beinahe die Oberfläche des Wassers berührt, welche vor dem Einbringen des Korbes und der Kugel am unteren Rande des Halses sein soll. Um immer die richtige Wassermenge im Calorimeter zu haben, bedient man sich einer kleinen Pipette, Fig. 11, welche in eine Scheibe aus Metall, Holz oder Kork so eingekittet ist, dass der nach unten vorstehende Theil gerade die Länge des Calorimeterhalses hat; man giesst zuerst so viel Wasser ein, dass dasselbe einige Millimeter hoch im Halse steht, legt dann die Scheibe der Pipette auf den Rand des Halses und saugt so viel Wasser wieder heraus, wie nöthig.

Fig. 10.

⅔ nat. Gr.

Fig. 11.



⅓ nat. Gr.

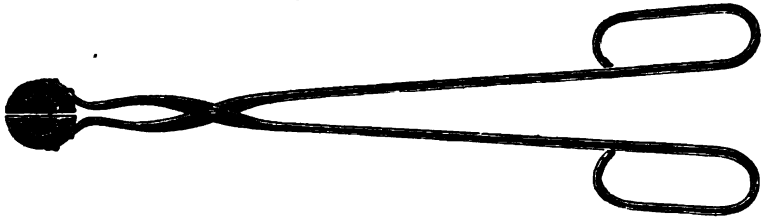
Das messingene Calorimetergefäss mit der Rührvorrichtung und dem Korbe *K* (aber ohne die Schnurrolle *S* und das Thermometer *T* nebst Kork) wird im noch trockenen Zustande gewogen; das gefundene Gewicht, multiplicirt mit der specifischen Wärme des Messings, 0,095, giebt den Wasserwerth des leeren Calorimeters; der Wasserwerth des Thermometers ist nicht leicht zu ermitteln, aber so gering, dass man ihn ohne Schaden vernachlässigen kann. Nach dem Einsetzen des Thermometers mit dem Kork wird zum zweiten, nach der Füllung mit kühlem Wasser zum dritten Male gewogen; der Unterschied des bei der zweiten

und dritten Wägung gefundenen Gewichtes giebt den Wassergehalt des Calorimeters; der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters ist die Summe dieses Wassergehaltes und des Wasserwerthes des leeren Calorimeters. Wiegt z. B. das leere Calorimeter ohne Thermometer 210 g, mit Thermometer 236 g, mit Wasser 1240 g, so ist

der Wasserwerth des leeren Calorimeters $= 210 . 0{,}095 = 19{,}95$ g,
der Wassergehalt des Calorimeters $= 1240 - 236 = 1004$ g,
der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters $= 1004 + 19{,}95 = 1023{,}95$ g
oder 1,024 kg.

Die anzuwendenden Kugeln sollen je 60 bis 80 g wiegen; man giebt ihnen einen Durchmesser von 28 bis 29 mm und 6 bis 9 mm weite Durchbohrungen. Zur Einführung der Kugeln in den heissen Raum dient eine aus starkem Eisendraht oder Stabeisen hergestellte Zange mit halbkugeligen Schalen, Fig. 12, oder besser ein an einem langen Stiele befestigter

Fig. 12.



1/5 nat. Gr.

tiefer Löffel mit Deckel, Fig. 13; die Zange empfiehlt sich, wenn das den heissen Raum umschliessende Mauerwerk nicht zu dick und der

Fig. 13.

1/5 nat. Gr.

Raum selbst nicht zu tief ist, so dass man ihr keine zu grosse Länge zu geben braucht; bei grosser Länge ist der Löffel bequemer, er lässt sich aber natürlich nur horizontal oder schräg, nicht senkrecht einführen.

Das Gewicht der Kugeln muss vor dem Gebrauche ermittelt werden; bei der angenommenen Grösse derselben genügt eine Wägung bis auf Decigramme. Hat man eine grössere Zahl von Temperaturbestimmungen hinter einander zu machen, so empfiehlt sich die Benutzung einer grösseren Zahl von Kugeln, die sämmtlich vorweg gewogen und zur Verhütung von Verwechselungen in numerirten Fächern eines Kästchens aufbewahrt werden.

Zum Gebrauche wird das Calorimeter in der aus der Beschreibung und den Figuren ersichtlichen Weise zusammengesetzt, mit frischem Wasser gefüllt, dann wird der Drahtkorb eingehängt, unmittelbar vor dem Einbringen der Kugel wird der Rührapparat so lange in Bewegung gesetzt, bis das Thermometer unveränderlich feststeht und nun die Temperatur (Anfangstemperatur des Calorimeters) abgelesen. Beim Einbringen der Kugel achte man darauf, mit der Zange oder dem Löffel das Thermometer und die Schnur der Rührvorrichtung nicht zu verletzen; hat man keine ganz sichere Hand, so kann man entweder aus ein paar Ziegelsteinen oder dergleichen eine Auflage nahe am Calorimeter schaffen, auf die man Zange oder Löffel stützt, oder besser noch über dem Calorimeter eine Art Trichter aus Blech anbringen, in den man die Kugel schüttet. Sofort nach dem Einwerfen der Kugel handhabt man die Rührvorrichtung so lange, bis das Thermometer nicht mehr steigt, worauf wieder die Temperatur (Endtemperatur des Calorimeters) abgelesen wird.

Der Unterschied der Anfangs- und Endtemperatur, multiplicirt mit dem in Kilogrammen ausgedrückten Wasserwerth des gefüllten Calorimeters, giebt die von der Eisenkugel an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge in Calorien; zeigt das Thermometer des oben als Beispiel angeführten Calorimeters vor dem Einbringen der Kugel 16,45°, nach dem Einbringen 28,97°, so ist diese Wärmemenge:

$$(28{,}97 - 16{,}45) \cdot 1{,}024 = 12{,}82 \text{ Calorien.}$$

Nun ermittelt man zunächst, welche Wärmemenge 1 kg Eisen abgeben würde, wenn es sich um ebenso viele Grade abkühlt, wie die Kugel, entweder mit Hülfe der Proportion:

$$(\text{Kugelgewicht}) : (1\,\text{kg}) = (\text{Wärmeabgabe der Kugel}) : x,$$

oder bequemer mit Hülfe der Tabelle I.[1]); diese enthält für alle Kugelgewichte von 50 bis 90 g die Wärmemenge, welche das Kilogramm Eisen abgiebt, wenn die Wärmeabgabe der Kugel 1, 2, 3 ... 9 Calorien beträgt.

Ist in obigem Beispiele das Gewicht der Kugel 70,8 g, so ergiebt die Tabelle:

für 1 Calorie 14,12, folglich für 10 Calorien . . .	141,2
für 2 Calorien	28,25
für 8 Calorien 112,99, folglich für 0,8 Calorien . .	11,299
für 2 Calorien 28,25, folglich für 0,02 Calorien . .	0,2825
Summa	181,0315

Die gesuchte Wärmemenge ist also 181,03 Calorien.

Die Wärmemenge, welche 1 kg Eisen beim Erwärmen aufnimmt oder beim Abkühlen abgiebt, ist nicht einfach der Temperatur proportional, weil die specifische Wärme des Eisens mit der Temperatur er-

[1]) Am Schluss des Capitels.

heblich zunimmt[1]); es würde deshalb sehr umständlich sein, auf algebraischem Wege aus der pro Kilogramm Eisen abgegebenen Wärmemenge und der Endtemperatur der Kugel (und des Calorimeters) die Anfangstemperatur der Kugel zu ermitteln; die Rechnung gestaltet sich aber äusserst einfach bei Benutzung der Tabelle II. Diese enthält die Wärmemengen, welche zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen auf verschiedene Temperaturen erforderlich sind. Man entnimmt aus der ersten Doppelspalte die Wärmemenge für die Endtemperatur der Kugel und des Calorimeters, addirt zu dieser die pro Kilogramm abgegebene Wärmemenge und sucht die dieser Summe entsprechende Temperatur T auf.

In unserem Beispiele ist die Endtemperatur des Calorimeters 28,97° C., abgerundet 29°.

Wärmemenge für 29°	3,10
Wärmeabgabe pro Kilogramm Eisen. .	181,03
Summa	184,13 Calorien.

Die nächsten Zahlen der Tabelle sind 182,97 Calorien für 1090° und 185,55 Calorien für 1100°; die gesuchte Anfangstemperatur der Kugel ist also zwischen 1090 und 1100° C. Durch Interpolation liesse sich die Temperatur noch genauer zu 1094,6° ermitteln; diese Interpolation ist aber zwecklos, weil die wirklich erreichbare Genauigkeit der Bestimmung nur eine mässige ist. Aus diesem Grunde sind auch die Zahlen der Tabellen I. und II. nicht weiter als bis auf Hundertelcalorien angegeben, und die Werthe der Tabelle II. nur von 300 bis 500° von Grad zu Grad, von 500 bis 1000° von 5 bis zu 5° und über 1000° nur von 10 zu 10° berechnet.

Für Temperaturen unter 300° wird man nicht die calorimetrische Methode, sondern das Quecksilberthermometer benutzen. Die erste Doppelspalte der Tabelle II. giebt die Werthe für die Endtemperatur des Calorimeters von 10 bis 40°; über 40° soll das Calorimeter nicht warm werden, weil dann die Verluste durch Strahlung und Leitung zu gross und die Ausdehnung des Wassers zu merklich werden.

Sollen mehrere Versuche hinter einander gemacht werden, so hebt man den Drahtkorb mit der Kugel aus dem Calorimeter, neigt ihn so, dass der oben befindliche, als Griff dienende Bügel die tiefste Stelle einnimmt und die Kugel herausrollt und setzt ihn wieder ein. (Neigt man den Korb so, dass das Charnier des Deckels die tiefste Stelle ein-

[1]) Nach der Untersuchung des Verfassers (siehe das Citat auf S. 55) ist die specifische Wärme des Schmiedeeisens c_t bei der Temperatur t:

$$c_t = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,065\,38\,t + 0{,}000\,000\,066\,477\,t^2,$$

die mittlere specifische Wärme $c_{t_1 t_2}$ zwischen den Temperaturen t_1 und t_2:

$$c_{t_1 t_2} = 0{,}105\,907 + 0{,}000\,032\,69\,(t_2 + t_1) + 0{,}000\,000\,011\,079\,5\,(t_2^2 + t_1^2 + [t_2 + t_1]^2)$$

und die zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf t° erforderliche Wärmemenge W:

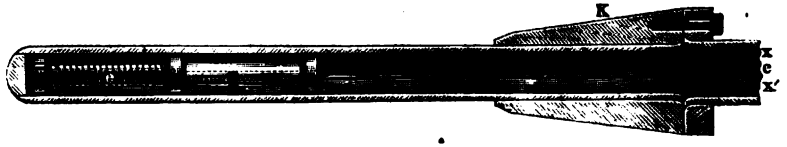
$$W = 0{,}105\,907\,t + 0{,}000\,032\,69\,t^2 + 0{,}000\,000\,022\,159\,t^3.$$

nimmt, so kommt die Kugel nicht heraus, sondern bleibt an dem Stifte *s* hängen.) Ist das Wasser so warm geworden, dass beim nächsten Versuche eine Erwärmung auf oder über 40° eintreten kann, so wird das Calorimeter entleert und mit frischem Wasser gefüllt; um nicht Alles aus einander nehmen zu müssen, kann man sich bei mehreren, rasch nach einander anzustellenden Versuchen zur Entleerung eines Hebers bedienen; nach einer grösseren Zahl von Versuchen muss aber das Calorimeter ausgespült werden, um den von den Kugeln abgelösten Hammerschlag zu entfernen [1]).

Ein etwas einfacher construirtes Calorimeter ist von Fischer angegeben [2]), dasselbe kann auch mit Nutzen verwendet werden, erfordert aber jedesmal eine Abwägung des Wassers, was im Laboratorium nicht stört, bei technischem Gebrauche aber zu manchen Unbequemlichkeiten führt.

Das elektrische Widerstandspyrometer von William Siemens. Der elektrische Leitungswiderstand metallischer Körper wächst mit der Temperatur. Siemens [3]) hat eine höchst sinnreiche Vorrichtung construirt, welche gestattet, den Widerstand eines der Hitze ausgesetzten Platindrahtes in viel bequemerer Weise, als solche Messungen gewöhnlich

Fig. 14.



ausgeführt werden, zu ermitteln und zur Bestimmung der Temperatur des Drahtes zu verwenden.

Der sehr feine Platindraht hat bei 0° C. einen Widerstand von 10 Siemens'schen Quecksilbereinheiten. Er ist grösstentheils aufgewickelt auf einen Cylinder aus feuerfestem Thon, in dessen Oberfläche eine doppelgängige Schraubenlinie zur Aufnahme des Drahtes eingeschnitten ist; ein kleiner Theil des Drahtes ist in zwei geraden, parallelen Lagen aus-

---

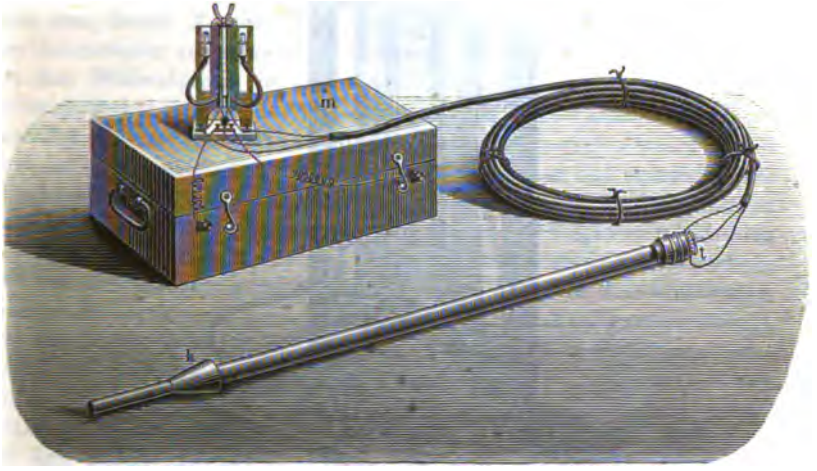
[1]) Das Calorimeter nach der hier beschriebenen Einrichtung liefert Mechaniker Lorenz in Chemnitz zum Preise von 36 Mark (ohne Thermometer); Kugeln und Zangen oder Löffel sind von demselben auch zu beziehen, können aber zumeist einfacher am Orte des Gebrauchs angefertigt werden, weil sich da, wo häufig Messungen hoher Temperaturen auszuführen sind, gewöhnlich eine Reparaturwerkstatt befindet. Thermometer zum Calorimeter sind aus den auf S. 61 angegebenen Quellen zu beziehen.

[2]) Dingler's polyt. Journal, 1877, Bd. 225, S. 467. Die a. a. O. befindliche Bemerkung über ein Calorimeter des Verfassers bezieht sich nicht auf die hier beschriebene, sondern eine ältere, für Laboratoriumsgebrauch bestimmte Form.

[3]) Proceedings of the Royal Society, 1871, Nr. 128. Dingler's polyt. Journ. 1871, Bd. 201, S. 41; 1873, Bd. 209, S. 419; 1875, Bd. 217, S. 291; 1876, Bd. 221, S. 468.

gespannt und trägt eine zur Justirung dienende, verstellbare Klemme aus Platin. Der Thoncylinder ist zum Schutze mit einem schmiedeeisernen Rohr, Fig. 14, umgeben; zur grösseren Sicherheit liegt zwischen dem Eisenrohre und dem Thoncylinder noch ein dünner Platinmantel; dieser ist sammt der zu möglichster Verhinderung des Schlotterns dienenden Asbestfüllung in der Zeichnung der Deutlichkeit wegen weggelassen. Mittels eines conischen Verbindungsrohres K ist das den Thoncylinder sammt dem Platindrahte enthaltende Eisenrohr an ein längeres Eisenrohr angesetzt; Fig. 15 zeigt dieses und die übrigen Theile des Apparates in ihrer Verbindung. Ein dickerer Platindraht ist mit dem einen Ende, zwei sind mit dem anderen Ende des dünnen Drahtes verbunden und etwa in der Mitte des langen Rohres an Kupferdrähte gelöthet, welche zu drei Klemmschrauben am Ende des langen Rohres führen.

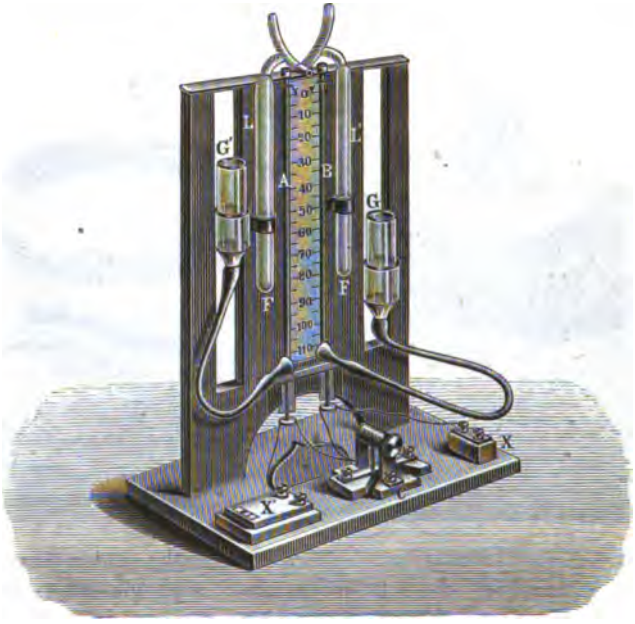
Fig. 15.



Uebergeschobene Thonröhrchen isoliren diese Drähte unter einander und von dem Eisenrohre; die Klemmschrauben sind gleichfalls auf einer Scheibe t von isolirendem Material angebracht. Drei isolirte, zu einem Kabel von ca. 23 m Länge vereinigte Kupferdrähte dienen zur Verbindung der Klemmschrauben am Eisenrohre mit denen des in Fig. 16 (a. f. S.) besonders dargestellten Differentialvoltameters, zwei kurze, mit Guttapercha überzogene Drähte zur Verbindung des am Differentialvoltameter angebrachten Commutators mit den Polen einer tragbaren Batterie von 6 Leclanché-Elementen, die in einem hölzernen Kasten m enthalten sind. Zur Verhütung falscher Verbindungen sind die einander entsprechenden Klemmschrauben am Differentialvoltameter und am Eisenrohre, sowie die Enden der Kupferdrähte des Kabels mit gleichen Marken (X, X' und C) versehen; die mit der Batterie zu verbindenden Klemmen des Commutators tragen die Marken B und B.

Die Einrichtung des Differentialvoltameters ist folgende: Auf dem verticalen Brette sind zwei kleine Wasserzersetzungsapparate (Voltameter) AA und BB befestigt, bestehend aus je einem cylindrischen Glasgefässe, das oben eine gut calibrirte Glasröhre, seitlich einen kurzen Rohransatz und unten einen Stopfen trägt, durch den zwei dicke Platindrähte gehen. Die seitlichen Rohransätze sind durch Kautschukschläuche verbunden mit kleinen, oben offenen Glasgefässen GG', deren Fassungen in zwei Nuthen des verticalen Brettes verschiebbar sind, so dass man den Gefässen verschiedene Höhen geben kann. Die oberen Enden der calibrirten Röhren sind verschlossen durch Kautschukpolster, welche an den horizontalen Armen zweier Winkelhebel sitzen. Schwere Messingcylinder

Fig. 16.



LL_1 am Ende der horizontalen Hebelarme drücken die Polster für gewöhnlich fest; um die Polster zu lüften, drückt man die aufrecht stehenden Arme der Winkelhebel gegen einander. An den calibrirten Röhren befinden sich Scalen zur Ablesung der entwickelten Knallgasmengen; diese Scalen sind mit V und V_1 bezeichnet. Je einer von den Platindrähten der Voltameter ist mit dem Commutator verbunden, der andere von dem mit V bezeichneten Voltameter mit einem auf dem Stativ des Differentialvoltameters links angebrachten Neusilberwiderstand von 17 Siemens-Einheiten. Die beiden Wasserzersetzungsapparate werden mit verdünnter Schwefelsäure (13 bis 14 g Schwefelsäurehydrat in 100 ccm) gefüllt. Man giebt zunächst den beiden beweglichen Glasgefässen ihren

niedrigsten Stand, lüftet die Kautschukpolster, giesst in die beweglichen Glasgefässe die verdünnte Säure mittels eines kleinen Trichters ein, bewegt diese Gefässe einige Mal auf und ab, um etwaige Luftblasen aus den Kautschukschläuchen zu entfernen, hebt dann die Gefässe so hoch, dass die Flüssigkeit sich in den calibrirten Röhren genau auf den Nullpunkt der Scala stellt und lässt nun erst die Kautschukpolster nieder.

Nachdem man den Commutator so gedreht hat, dass die leitende Verbindung seiner Theile unterbrochen ist, dass also die beiden Federn desselben auf dem Hartgummi und nicht auf dem Messing aufliegen, verbindet man Batterie, Differentialvoltameter, Kabel und Eisenrohr nach Vorschrift der angebrachten Marken. Dreht man den Commutator um 90°, so dass die Federn desselben auf den Messingsegmenten aufliegen, so durchläuft der Strom den mit C markirten Draht und theilt sich dicht an dem feinen Platindraht in zwei Zweige, von denen der eine durch eben diesen Platindraht, den Draht X_1 und das Voltameter V_1, der andere durch den Draht X, den Neusilberwiderstand und das Voltameter V zum Commutator zurückkehrt. Die Intensitäten der beiden Stromzweige sind den Widerständen in den beiden Zweigleitungen umgekehrt proportional, je höher also die Temperatur und je grösser somit der Widerstand des Platindrahtes ist, ein um so kleinerer Theil des Stromes geht durch das Voltameter V_1, ein um so grösserer durch das andere V, um so mehr Knallgas wird in dem letzteren, um so weniger in dem ersteren entwickelt. Um eine ungleiche Polarisation der Voltameterelektroden zu vermeiden, wendet man etwa alle 10 Secunden den Commutator um 180° behufs Umkehrung der Stromrichtung; hat sich in dem Voltameter, welches die geringere Stromstärke zeigt, so viel Knallgas entwickelt, dass die Flüssigkeit bis mindestens zum fünfzigsten Scalenstrich gesunken ist, so dreht man den Commutator wieder um 90°, so dass der Strom unterbrochen wird. Hierauf schiebt man die beweglichen Glasgefässe so weit herunter, dass das Niveau in jedem derselben gleich hoch mit dem in der communicirenden calibrirten Röhre wird, damit das Knallgas in diesen Röhren unter Atmosphärendruck kommt; endlich liest man die entwickelten Gasvolumina an den Scalen ab. Diese Volumina sind den Widerständen in den beiden Zweigen umgekehrt proportional, und da man alle anderen Widerstände ausser dem des erhitzten Platindrahtes kennt[1]), so lässt sich auch der Widerstand und daraus die

[1]) Der Widerstand jedes Voltameters beträgt 2 S.-E., der der Drähte X, und X_1 je 1 S.-E. Die Aenderungen der Widerstände in diesen Drähten sind unerheblich, weil nur ein Theil der im Eisenrohre liegenden Zuleitungen mit erhitzt wird, die übrigen Theile der Leitung nur den mässigen Schwankungen der Lufttemperatur unterliegen und die ganzen Widerstände der Leitungen nicht gross sind. Der Neusilberwiderstand ist zwar an sich gross, ändert sich aber nicht merklich, weil er auch nur der Lufttemperatur ausgesetzt ist und der specifische Leitungswiderstand des Neusilbers nur wenig von der Temperatur abhängt.

Temperatur dieses Drahtes berechnen [1]). Für den praktischen Gebrauch des Instrumentes ist alle Rechnung erspart durch eine dem Instrumente beigegebene Tabelle; man sucht in der obersten Horizontalreihe das im Voltameter V, in der ersten Verticalreihe das im Voltameter V_1 abgelesene Gasvolumen auf; an der Kreuzungsstelle der von den beiden Zahlen ausgehenden Reihen findet man die gesuchte Temperatur angegeben.

Die mit dem Siemens'schen Pyrometer erhaltenen Resultate sind sehr zuverlässig, wenn das Instrument in gutem Stande ist; nach den Erfahrungen des Verfassers sind die Angaben in hohen Temperaturen etwas zu hoch (bei 1000° um etwa 50°). Das Eisenrohr muss möglichst sorgsam behandelt werden; sein Inhalt ist ziemlich zerbrechlich und wird durch die Erschütterungen eines nicht ganz vorsichtigen Transports leicht beschädigt. Beim Gebrauche soll womöglich nur der vordere Theil des Eisenrohres, bis zu dem conischen Stück, der Einwirkung der Hitze ausgesetzt werden. Erfordert die Form des Raumes, dessen Temperatur zu messen ist, ein weiteres Einschieben des Rohres, so wird dieses nach Vorschlag von Fischer mit einem Lehmbeschlag versehen oder mit einem weiteren Rohre umgeben und der Zwischenraum mit Infusorienerde ausgefüllt. Zu beachten ist, dass das Schmiedeeisen in reducirendem Feuer allmälig Kohlenstoff aufnehmen und schliesslich schmelzen kann; für die höchsten Temperaturen kann man anstatt des eisernen Schutzrohres ein aus Platin hergestelltes benutzen, dadurch wird aber der ohnehin kostbare Apparat noch theurer [2]).

Um sich zu vergewissern, dass nichts am Instrumente in Unordnung gerathen ist, mache man von Zeit zu Zeit einen Controlversuch, indem man den vorderen Theil des Eisenrohres in siedendes Wasser taucht und zusieht, ob die auf elektrischem Wege gefundene Temperatur nahezu dem Siedepunkte des Wassers entspricht — Abweichungen von einigen Graden sind bei einem Instrumente, das, wie alle praktikabeln Pyrometer keinen Anspruch auf äusserste Genauigkeit macht, ohne Bedeutung.

---

[1]) Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass jeder Zweig ein Voltameter von 2 S.-E. und einen Leitungsdraht von 1 S.-E. und ausserdem der eine den mit der Temperatur veränderlichen Platinwiderstand R_t, der andere den constanten Neusilberwiderstand von 17 S.-E. enthält, ergiebt sich, wenn V und V_1 die in den gleichbezeichneten Voltametern entwickelten Gasvolumina bedeuten, die Proportion:

$$V : V_1 = (R_t + 2 + 1) : (17 + 2 + 1)$$

und daraus:

$$R_t = 20 \frac{V}{V_1} - 3.$$

Die Temperatur t des Platindrahtes erhält man nach der Formel:

$$t = \left\{\sqrt{877{,}975 \frac{V}{V_1} + 101{,}809} - 9{,}0960553\right\}^2 - 274.$$

[2]) Der vollständige Apparat, von Siemens Brothers, London, zu beziehen, kostet 450, mit Platinschutzrohr 550 Mark.

Zur Vermeidung von Beschädigungen beim Transport sind die Elemente in dem Batteriekasten mit Sägemehl festgepackt und auch der Raum zwischen den Gläsern und Thonzellen der Elemente ist mit diesem Material ausgefüllt. Die Wirksamkeit der Batterie wird nicht gestört, wenn man das Sägemehl in den Gläsern lässt; bei langem Gebrauche verkittet dieses aber mit dem gebildeten basischen Zinksalz zu einer so festen Masse, dass ein Auseinandernehmen der Elemente behufs Erneuerung der verbrauchten Zinkstäbe sehr schwierig wird; deshalb empfiehlt es sich, das Sägemehl gleich anfangs zu entfernen und durch passend geschnittene Korkstücke, die man zwischen die verschiedenen Theile klemmt, das Klappern und Zerbrechen zu verhindern. Zur Füllung der Elemente dient, wie bei allen Leclanché-Elementen, Salmiaklösung; das verdunstete Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Tabelle I.

Zur Berechnung der von der Eisenmasse abgegebenen Wärmemenge auf 1 Kilogramm Eisen.

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50,0	20,00	40,00	60,00	80,00	100,00	120,00	140,00	160,00	180,00
1	19,96	39,92	59,88	79,84	99,80	119,76	139,72	159,68	179,64
2	19,92	39,84	59,76	79,68	99,60	119,52	139,44	159,36	179,28
3	19,88	39,76	59,64	79,52	99,40	119,28	139,17	159,05	178,93
4	19,84	39,68	59,52	79,37	99,21	119,05	138,89	158,73	178,57
50,5	19,80	39,60	59,41	79,21	99,01	118,81	138,61	158,42	178,22
6	19,76	39,53	59,29	79,05	98,81	118,58	138,34	158,10	177,87
7	19,72	39,45	59,17	78,90	98,62	118,34	138,07	157,79	177,51
8	19,69	39,37	59,06	78,74	98,43	118,11	137,80	157,48	177,17
9	19,65	39,29	58,94	78,59	98,23	117,88	137,52	157,17	176,82
51,0	19,61	39,22	58,82	78,43	98,04	117,65	137,25	156,86	176,47
1	19,57	39,14	58,71	78,28	97,85	117,42	136,99	156,56	176,13
2	19,53	39,06	58,59	78,13	97,66	117,19	136,72	156,25	175,78
3	19,49	38,99	58,48	77,97	97,47	116,96	136,45	155,95	175,44
4	19,46	38,91	58,37	77,82	97,28	116,73	136,19	155,64	175,10
51,5	19,42	38,83	58,25	77,67	97,09	116,50	135,92	155,34	174,76
6	19,38	38,76	58,14	77,52	96,90	116,28	135,66	155,04	174,42
7	19,34	38,68	58,03	77,37	96,71	116,05	135,40	154,74	174,08
8	19,31	38,61	57,92	77,22	96,53	115,83	135,14	154,44	173,75
9	19,27	38,54	57,80	77,07	96,34	115,61	134,87	154,14	173,41
52,0	19,23	38,46	57,69	76,92	96,15	115,38	134,62	153,85	173,08
1	19,19	38,39	57,58	76,78	95,97	115,16	134,36	153,55	172,74
2	19,16	38,31	57,47	76,63	95,79	114,94	134,10	153,26	172,41
3	19,12	38,24	57,36	76,48	95,60	114,72	133,84	152,96	172,08
4	19,08	38,17	57,25	76,34	95,42	114,50	133,59	152,67	171,76
52,5	19,05	38,10	57,14	76,19	95,24	114,29	133,33	152,38	171,43
6	19,01	38,02	57,03	76,05	95,06	114,07	133,08	152,09	171,10
7	18,98	37,95	56,93	75,90	94,88	113,85	132,83	151,80	170,78
8	18,94	37,88	56,82	75,76	94,70	113,64	132,58	151,52	170,45
9	18,90	37,81	56,71	75,61	94,52	113,42	132,33	151,23	170,13

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
53,0	18,87	37,74	56,60	75,47	94,34	113,21	132,08	150,94	169,81
1	18,83	37,66	56,50	75,33	94,16	112,99	131,83	150,66	169,49
2	18,80	37,59	56,39	75,19	93,98	112,78	131,58	150,38	169,17
3	18,76	37,52	56,29	75,05	93,81	112,57	131,33	150,09	168,86
4	18,73	37,45	56,18	74,91	93,63	112,36	131,09	149,81	168,54
53,5	18,69	37,38	56,07	74,77	93,46	112,15	130,84	149,53	168,22
6	18,66	37,31	55,97	74,63	93,28	111,94	130,60	149,25	167,91
7	18,62	37,24	55,87	74,49	93,11	111,73	130,35	148,98	167,60
8	18,59	37,17	55,76	74,35	92,94	111,52	130,11	148,70	167,29
9	18,55	37,11	55,66	74,21	92,76	111,32	129,87	148,42	166,98
54,0	18,52	37,04	55,56	74,07	92,59	111,11	129,63	148,15	166,67
1	18,48	36,97	55,45	73,94	92,42	110,91	129,39	147,87	166,36
2	18,45	36,90	55,35	73,80	92,25	110,70	129,15	147,60	166,05
3	18,42	36,83	55,25	73,66	92,08	110,50	128,91	147,33	165,75
4	18,38	36,76	55,15	73,53	91,91	110,29	128,68	147,06	165,44
54,5	18,35	36,70	55,05	73,39	91,74	110,09	128,44	146,79	165,14
6	18,32	36,63	54,95	73,26	91,58	109,89	128,21	146,52	164,84
7	18,28	36,56	54,84	73,13	91,41	109,69	127,97	146,25	164,53
8	18,25	36,50	54,74	72,99	91,24	109,49	127,74	145,99	164,23
9	18,21	36,43	54,64	72,86	91,07	109,29	127,50	145,72	163,93
55,0	18,18	36,36	54,55	72,73	90,91	109,09	127,27	145,45	163,64
1	18,15	36,30	54,45	72,60	90,74	108,89	127,04	145,19	163,34
2	18,12	36,23	54,35	72,46	90,58	108,70	126,81	144,93	163,04
3	18,08	36,17	54,25	72,33	90,42	108,50	126,58	144,67	162,75
4	18,05	36,10	54,15	72,20	90,25	108,30	126,35	144,40	162,45
55,5	18,02	36,04	54,05	72,07	90,09	108,11	126,13	144,14	162,16
6	17,99	35,97	53,96	71,94	89,93	107,91	125,90	143,88	161,87
7	17,95	35,91	53,86	71,81	89,77	107,72	125,67	143,63	161,58
8	17,92	35,84	53,76	71,68	89,61	107,53	125,45	143,37	161,29
9	17,89	35,78	53,67	71,56	89,45	107,33	125,22	143,11	161,00
56,0	17,86	35,71	53,57	71,43	89,29	107,14	125,00	142,86	160,71
1	17,83	35,65	53,48	71,30	89,13	106,95	124,78	142,60	160,43
2	17,79	35,59	53,38	71,17	88,97	106,76	124,56	142,35	160,14
3	17,76	35,52	53,29	71,05	88,81	106,57	124,33	142,10	159,86
4	17,73	35,46	53,19	70,92	88,65	106,38	124,11	141,84	159,57

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56,5	17,70	35,40	53,10	70,80	88,50	106,19	123,89	141,59	159,29
6	17,67	35,34	53,00	70,67	88,34	106,01	123,67	141,34	159,01
7	17,64	35,27	52,91	70,55	88,18	105,82	123,46	141,09	158,73
8	17,61	35,21	52,82	70,42	88,03	105,63	123,24	140,85	158,45
9	17,57	35,15	52,72	70,30	87,87	105,45	123,02	140,60	158,17
57,0	17,54	35,09	52,63	70,18	87,72	105,26	122,81	140,35	157,89
1	17,51	35,03	52,54	70,05	87,57	105,08	122,59	140,11	157,62
2	17,48	34,97	52,45	69,93	87,41	104,90	122,38	139,86	157,34
3	17,45	34,90	52,36	69,81	87,26	104,71	122,16	139,62	157,07
4	17,42	34,84	52,26	69,69	87,11	104,53	121,95	139,37	156,79
57,5	17,39	34,78	52,17	69,57	86,96	104,35	121,74	139,13	156,52
6	17,36	34,72	52,08	69,44	86,81	104,17	121,53	138,89	156,25
7	17,33	34,66	51,99	69,32	86,66	103,99	121,32	138,65	155,98
8	17,30	34,60	51,90	69,20	86,51	103,81	121,11	138,41	155,71
9	17,27	34,54	51,81	69,08	86,36	103,63	120,90	138,17	155,44
58,0	17,24	34,48	51,72	68,97	86,21	103,45	120,69	137,93	155,17
1	17,21	34,42	51,64	68,85	86,06	103,27	120,48	137,69	154,91
2	17,18	34,36	51,55	68,73	85,91	103,09	120,27	137,46	154,64
3	17,15	34,31	51,46	68,61	85,76	102,92	120,07	137,22	154,37
4	17,12	34,25	51,37	68,49	85,62	102,74	119,86	136,99	154,11
58,5	17,09	34,19	51,28	68,38	85,47	102,56	119,66	136,75	153,85
6	17,06	34,13	51,19	68,26	85,32	102,39	119,45	136,52	153,58
7	17,04	34,07	51,11	68,14	85,18	102,21	119,25	136,29	153,32
8	17,01	34,01	51,02	68,03	85,03	102,04	119,05	136,05	153,06
9	16,98	33,96	50,93	67,91	84,89	101,87	118,85	135,82	152,80
59,0	16,95	33,90	50,85	67,80	84,75	101,69	118,64	135,59	152,54
1	16,92	33,84	50,76	67,68	84,60	101,52	118,44	135,36	152,28
2	16,89	33,78	50,68	67,57	84,46	101,35	118,24	135,14	152,03
3	16,86	33,73	50,59	67,45	84,32	101,18	118,04	134,91	151,77
4	16,84	33,67	50,51	67,34	84,18	101,01	117,85	134,68	151,52
59,5	16,81	33,61	50,42	67,23	84,03	100,84	117,65	134,45	151,26
6	16,78	33,56	50,34	67,11	83,89	100,67	117,45	134,23	151,01
7	16,75	33,50	50,25	67,00	83,75	100,50	117,25	134,00	150,75
8	16,72	33,44	50,17	66,89	83,61	100,33	117,06	133,78	150,50
9	16,69	33,39	50,08	66,78	83,47	100,17	116,86	133,56	150,25

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60,0	16,67	33,33	50,00	66,67	83,33	100,00	116,67	133,33	150,00
1	16,64	33,28	49,92	66,56	83,19	99,83	116,47	133,11	149,75
2	16,61	33,22	49,83	66,45	83,06	99,67	116,28	132,89	149,50
3	16,58	33,17	49,75	66,33	82,92	99,50	116,09	132,67	149,25
4	16,56	33,11	49,67	66,23	82,78	99,34	115,89	132,45	149,01
60,5	16,53	33,06	49,59	66,12	82,64	99,17	115,70	132,23	148,76
6	16,50	33,00	49,50	66,01	82,51	99,01	115,51	132,01	148,51
7	16,47	32,95	49,42	65,90	82,37	98,85	115,32	131,80	148,27
8	16,45	32,89	49,34	65,79	82,24	98,68	115,13	131,58	148,03
9	16,42	32,84	49,26	65,68	82,10	98,52	114,94	131,36	147,78
61,0	16,39	32,79	49,18	65,57	81,97	98,36	114,75	131,15	147,54
1	16,37	32,73	49,10	65,47	81,83	98,20	114,57	130,93	147,30
2	16,34	32,68	49,02	65,36	81,70	98,04	114,38	130,72	147,06
3	16,31	32,63	48,94	65,25	81,57	97,88	114,19	130,51	146,82
4	16,29	32,57	48,86	65,15	81,43	97,72	114,01	130,29	146,58
61,5	16,26	32,52	48,78	65,04	81,30	97,56	113,82	130,08	146,34
6	16,23	32,47	48,70	64,94	81,17	97,40	113,64	129,87	146,10
7	16,21	32,42	48,62	64,83	81,04	97,24	113,45	129,66	145,87
8	16,18	32,36	48,54	64,72	80,91	97,09	113,27	129,45	145,63
9	16,16	32,31	48,47	64,62	80,78	96,93	113,09	129,24	145,40
62,0	16,13	32,26	48,39	64,52	80,65	96,77	112,90	129,03	145,16
1	16,10	32,21	48,31	64,41	80,52	96,62	112,72	128,82	144,93
2	16,08	32,15	48,23	64,31	80,39	96,46	112,54	128,62	144,69
3	16,05	32,10	48,15	64,21	80,26	96,31	112,36	128,41	144,46
4	16,03	32,05	48,08	64,10	80,13	96,15	112,18	128,21	144,23
62,5	16,00	32,00	48,00	64,00	80,00	96,00	112,00	128,00	144,00
6	15,97	31,95	47,92	63,90	79,87	95,85	111,82	127,80	143,77
7	15,95	31,90	47,85	63,80	79,74	95,69	111,64	127,59	143,54
8	15,92	31,85	47,77	63,69	79,62	95,54	111,46	127,39	143,31
9	15,90	31,80	47,69	63,59	79,49	95,39	111,29	127,19	143,08
63,0	15,87	31,75	47,62	63,49	79,37	95,24	111,11	126,98	142,86
1	15,85	31,70	47,54	63,39	79,24	95,09	110,94	126,78	142,63
2	15,82	31,65	47,47	63,29	79,11	94,94	110,76	126,58	142,41
3	15,80	31,60	47,39	63,19	78,99	94,79	110,58	126,38	142,18
4	15,77	31,55	47,32	63,09	78,86	94,64	110,41	126,18	141,96

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63,5	15,75	31,50	47,24	62,99	78,74	94,49	110,24	125,98	141,73
6	15,72	31,45	47,17	62,89	78,62	94,34	110,06	125,79	141,51
7	15,70	31,40	47,10	62,79	78,49	94,19	109,89	125,59	141,29
8	15,67	31,35	47,02	62,70	78,37	94,04	109,72	125,39	141,07
9	15,65	31,30	46,95	62,60	78,25	93,90	109,55	125,20	140,85
64,0	15,63	31,25	46,88	62,50	78,13	93,75	109,38	125,00	140,63
1	15,60	31,20	46,80	62,40	78,00	93,60	109,20	124,80	140,41
2	15,58	31,15	46,73	62,31	77,88	93,46	109,03	124,61	140,19
3	15,55	31,10	46,66	62,21	77,76	93,31	108,86	124,42	139,97
4	15,53	31,06	46,58	62,11	77,64	93,17	108,70	124,22	139,75
64,5	15,50	31,01	46,51	62,02	77,52	93,02	108,53	124,03	139,53
6	15,48	30,96	46,44	61,92	77,40	92,88	108,36	123,84	139,32
7	15,46	30,91	46,37	61,82	77,28	92,74	108,19	123,65	139,10
8	15,43	30,86	46,30	61,73	77,16	92,59	108,02	123,46	138,89
9	15,41	30,82	46,22	61,63	77,04	92,45	107,86	123,27	138,67
65,0	15,38	30,77	46,15	61,54	76,92	92,31	107,69	123,08	138,40
1	15,36	30,72	46,08	61,44	76,80	92,17	107,53	122,89	138,25
2	15,34	30,67	46,01	61,35	76,69	92,02	107,36	122,70	138,04
3	15,31	30,63	45,94	61,26	76,57	91,88	107,20	122,51	137,83
4	15,29	30,58	45,87	61,16	76,45	91,74	107,03	122,32	137,61
65,5	15,27	30,53	45,80	61,07	76,34	91,60	106,87	122,14	137,40
6	15,24	30,49	45,73	60,96	76,22	91,46	106,71	121,95	137,20
7	15,22	30,44	45,66	60,88	76,10	91,32	106,54	121,77	136,99
8	15,20	30,40	45,59	60,79	75,99	91,19	106,38	121,58	136,78
9	15,17	30,35	45,52	60,70	75,87	91,05	106,22	121,40	136,57
66,0	15,15	30,30	45,45	60,61	75,76	90,91	106,06	121,21	136,36
1	15,13	30,26	45,39	60,51	75,64	90,77	105,90	121,03	136,16
2	15,11	30,21	45,32	60,42	75,53	90,63	105,74	120,85	135,95
3	15,08	30,17	45,25	60,33	75,41	90,50	105,58	120,66	135,75
4	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42	120,48	135,54
66,5	15,04	30,08	45,11	60,15	75,19	90,23	105,26	120,30	135,34
6	15,02	30,03	45,05	60,06	75,08	90,09	105,11	120,12	135,14
7	14,99	29,99	44,98	59,97	74,96	89,96	104,95	119,94	134,93
8	14,97	29,94	44,91	59,88	74,85	89,82	104,79	119,76	134,73
9	14,95	29,90	44,84	59,79	74,74	89,69	104,63	119,58	134,53

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
67,0	14,93	29,85	44,78	59,70	74,63	89,55	104,48	119,40	134,33
1	14,90	29,81	44,71	59,61	74,52	89,42	104,32	119,23	134,13
2	14,88	29,76	44,64	59,52	74,40	89,29	104,17	119,05	133,93
3	14,86	29,72	44,58	59,44	74,29	89,15	104,01	118,87	133,73
4	14,84	29,67	44,51	59,35	74,18	89,02	103,86	118,69	133,53
67,5	14,81	29,63	44,44	59,26	74,07	88,89	103,70	118,52	133,33
6	14,79	29,59	44,38	59,17	73,96	88,76	103,55	118,34	133,14
7	14,77	29,54	44,31	59,08	73,86	88,63	103,40	118,17	132,94
8	14,75	29,50	44,25	59,00	73,75	88,50	103,24	117,99	132,74
9	14,73	29,46	44,18	58,91	73,64	88,37	103,09	117,82	132,55
68,0	14,71	29,41	44,12	58,82	73,53	88,24	102,94	117,65	132,35
1	14,68	29,37	44,05	58,74	73,42	88,11	102,79	117,47	132,16
2	14,66	29,33	43,99	58,65	73,31	87,98	102,64	117,30	131,96
3	14,64	29,28	43,92	58,57	73,21	87,85	102,49	117,13	131,77
4	14,62	29,24	43,86	58,48	73,10	87,72	102,34	116,96	131,58
68,5	14,60	29,20	43,80	58,39	72,99	87,59	102,19	116,79	131,39
6	14,58	29,15	43,73	58,31	72,89	87,46	102,04	116,62	131,20
7	14,56	29,11	43,67	58,22	72,78	87,34	101,89	116,45	131,00
8	14,53	29,07	43,60	58,14	72,67	87,21	101,74	116,28	130,81
9	14,51	29,03	43,54	58,06	72,57	87,08	101,60	116,11	130,62
69,0	14,49	28,99	43,48	57,97	72,46	86,96	101,45	115,94	130,43
1	14,47	28,94	43,42	57,89	72,36	86,83	101,30	115,77	130,25
2	14,45	28,90	43,35	57,80	72,25	86,71	101,16	115,61	130,06
3	14,43	28,86	43,29	57,72	72,15	86,58	101,01	115,44	129,87
4	14,41	28,82	43,23	57,64	72,05	86,46	100,86	115,27	129,68
69,5	14,39	28,78	43,17	57,55	71,94	86,33	100,72	115,11	129,50
6	14,37	28,74	43,10	57,47	71,84	86,21	100,57	114,94	129,31
7	14,35	28,69	43,04	57,39	71,74	86,08	100,43	114,78	129,12
8	14,33	28,65	42,98	57,31	71,63	85,96	100,29	114,61	128,94
9	14,31	28,61	42,92	57,22	71,53	85,84	100,14	114,45	128,76
70,0	14,29	28,57	42,86	57,14	71,43	85,71	100,00	114,29	128,57
1	14,27	28,53	42,80	57,06	71,33	85,59	99,86	114,12	128,39
2	14,25	28,49	42,74	56,98	71,23	85,47	99,72	113,96	128,21
3	14,22	28,45	42,67	56,90	71,12	85,35	99,57	113,80	128,02
4	14,20	28,41	42,61	56,82	71,02	85,23	99,43	113,64	127,84

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70,5	14,18	28,37	42,55	56,74	70,92	85,11	99,29	113,48	127,66
6	14,16	28,33	42,49	56,66	70,82	84,99	99,15	113,31	127,48
7	14,14	28,29	42,43	56,58	70,72	84,87	99,01	113,15	127,30
8	14,12	28,25	42,37	56,50	70,62	84,75	98,87	112,99	127,12
9	14,10	28,21	42,31	56,42	70,52	84,63	98,73	112,83	126,94
71,0	14,08	28,17	42,25	56,34	70,42	84,51	98,59	112,68	126,76
1	14,06	28,13	42,19	56,26	70,32	84,39	98,45	112,52	126,58
2	14,04	28,09	42,13	56,18	70,22	84,27	98,31	112,36	126,40
3	14,03	28,05	42,08	56,10	70,13	84,15	98,18	112,20	126,23
4	14,01	28,01	42,02	56,02	70,03	84,03	98,04	112,04	126,05
71,5	13,99	27,97	41,96	55,94	69,93	83,92	97,90	111,89	125,87
6	13,97	27,93	41,90	55,87	69,83	83,80	97,77	111,73	125,70
7	13,95	27,89	41,84	55,79	69,74	83,68	97,63	111,58	125,52
8	13,93	27,86	41,78	55,71	69,64	83,57	97,49	111,42	125,35
9	13,91	27,82	41,72	55,63	69,54	83,45	97,36	111,27	125,17
72,0	13,89	27,78	41,67	55,56	69,44	83,33	97,22	111,11	125,00
1	13,87	27,74	41,61	55,48	69,35	83,22	97,09	110,96	124,83
2	13,85	27,70	41,55	55,40	69,25	83,10	96,95	110,80	124,65
3	13,83	27,66	41,49	55,33	69,16	82,99	96,82	110,65	124,48
4	13,81	27,62	41,44	55,25	69,06	82,87	96,69	110,50	124,31
72,5	13,79	27,59	41,38	55,17	68,97	82,76	96,55	110,34	124,14
6	13,77	27,55	41,32	55,10	68,87	82,64	96,42	110,19	123,97
7	13,76	27,51	41,27	55,02	68,78	82,53	96,29	110,04	123,80
8	13,74	27,47	41,21	54,95	68,68	82,42	96,15	109,89	123,63
9	13,72	27,43	41,15	54,87	68,59	82,30	96,02	109,74	123,46
73,0	13,70	27,40	41,10	54,79	68,49	82,19	95,89	109,59	123,29
1	13,68	27,36	41,04	54,72	68,40	82,08	95,76	109,44	123,12
2	13,66	27,32	40,98	54,64	68,31	81,97	95,63	109,29	122,95
3	13,64	27,29	40,93	54,57	68,21	81,86	95,50	109,14	122,78
4	13,62	27,25	40,87	54,50	68,12	81,74	95,37	108,99	122,62
73,5	13,61	27,21	40,82	54,42	68,03	81,63	95,24	108,84	122,45
6	13,59	27,17	40,76	54,35	67,93	81,52	95,11	108,70	122,28
7	13,57	27,14	40,71	54,27	67,84	81,41	94,98	108,55	122,12
8	13,55	27,10	40,65	54,20	67,75	81,30	94,85	108,40	121,95
9	13,53	27,06	40,60	54,13	67,66	81,19	94,72	108,25	121,79

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
74,0	13,51	27,03	40,54	54,05	67,57	81,08	94,59	108,11	121,62
1	13,50	26,99	40,49	53,98	67,48	80,97	94,47	107,95	121,46
2	13,48	26,95	40,43	53,91	67,39	80,86	94,34	107,82	121,29
3	13,46	26,92	40,38	53,84	67,29	80,75	94,21	107,67	121,13
4	13,44	26,88	40,32	53,76	67,20	80,65	94,09	107,53	120,97
74,5	13,42	26,85	40,27	53,69	67,11	80,54	93,96	107,38	120,81
6	13,40	26,81	40,21	53,62	67,02	80,43	93,83	107,24	120,64
7	13,39	26,77	40,16	53,55	66,93	80,32	93,71	107,10	120,48
8	13,37	26,74	40,11	53,48	66,84	80,21	93,58	106,95	120,32
9	13,35	26,70	40,05	53,40	66,76	80,11	93,46	106,81	120,16
75,0	13,33	26,67	40,00	53,33	66,67	80,00	93,33	106,67	120,00
1	13,32	26,63	39,95	53,26	66,58	79,89	93,21	106,52	119,84
2	13,30	26,60	39,89	53,19	66,49	79,79	93,09	106,38	119,68
3	13,28	26,56	39,84	53,12	66,40	79,68	92,96	106,24	119,52
4	13,26	26,53	39,79	53,05	66,31	79,58	92,84	106,10	119,36
75,5	13,25	26,49	39,74	52,98	66,23	79,47	92,72	105,96	119,21
6	13,23	26,46	39,68	52,91	66,14	79,37	92,59	105,82	119,05
7	13,21	26,42	39,63	52,84	66,05	79,26	92,47	105,68	118,89
8	13,19	26,39	39,58	52,77	65,96	79,16	92,35	105,54	118,73
9	13,18	26,35	39,53	52,70	65,88	79,05	92,23	105,40	118,58
76,0	13,16	26,32	39,47	52,63	65,79	78,95	92,11	105,26	118,42
1	13,14	26,28	39,42	52,56	65,70	78,84	91,98	105,12	118,27
2	13,12	26,25	39,37	52,49	65,62	78,74	91,86	104,99	118,11
3	13,11	26,21	39,32	52,42	65,53	78,64	91,74	104,85	117,96
4	13,09	26,18	39,27	52,36	65,45	78,53	91,62	104,71	117,80
76,5	13,07	26,14	39,22	52,29	65,36	78,43	91,50	104,58	117,65
6	13,05	26,11	39,16	52,22	65,27	78,33	91,38	104,44	117,49
7	13,04	26,08	39,11	52,15	65,19	78,23	91,26	104,30	117,34
8	13,02	26,04	39,06	52,08	65,10	78,12	91,15	104,17	117,19
9	13,00	26,01	39,01	52,02	65,02	78,02	91,03	104,03	117,04
77,0	12,99	25,97	38,96	51,95	64,94	77,92	90,91	103,90	116,88
1	12,97	25,94	38,91	51,88	64,85	77,82	90,79	103,76	116,73
2	12,95	25,91	38,86	51,81	64,77	77,72	90,67	103,63	116,58
3	12,94	25,87	38,81	51,75	64,68	77,62	90,56	103,49	116,43
4	12,92	25,84	38,76	51,68	64,60	77,52	90,44	103,36	116,22

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77,5	12,90	25,81	38,71	51,61	64,52	77,42	90,32	103,23	116,13
6	12,89	25,77	38,66	51,55	64,43	77,32	90,21	103,09	115,98
7	12,87	25,74	38,61	51,48	64,35	77,22	90,09	102,96	115,83
8	12,85	25,71	38,56	51,41	64,27	77,12	89,97	102,83	115,68
9	12,84	25,67	68,51	51,35	64,18	77,02	89,86	102,70	115,53
78,0	12,82	25,64	38,46	51,28	64,10	76,92	89,74	102,56	115,38
1	12,80	25,61	38,41	51,22	64,02	76,82	89,63	102,43	115,24
2	12,79	25,58	38,36	51,15	63,94	76,73	89,51	102,30	115,09
3	12,77	25,54	38,31	51,09	63,86	76,63	89,40	102,17	114,94
4	12,76	25,51	38,27	51,02	63,78	76,53	89,29	102,04	114,80
78,5	12,74	25,48	38,22	50,96	63,69	76,43	89,17	101,91	114,65
6	12,72	25,45	38,17	50,89	63,61	76,34	89,06	101,78	114,50
7	12,71	25,41	38,12	50,83	63,53	76,24	88,95	101,65	114,36
8	12,69	25,38	38,07	50,76	63,45	76,14	88,83	101,52	114,21
9	12,67	25,35	38,02	50,70	63,37	76,05	88,72	101,39	114,07
79,0	12,66	25,32	37,97	50,63	63,29	75,95	88,61	101,27	113,92
1	12,64	25,28	37,93	50,57	63,21	75,85	88,50	101,14	113,78
2	12,63	25,25	37,88	50,51	63,13	75,76	88,38	101,01	113,64
3	12,61	25,22	37,83	50,44	63,05	75,66	88,27	100,88	113,49
4	12,59	25,19	37,78	50,38	62,97	75,57	88,16	100,76	113,35
79,5	12,58	25,16	37,74	50,31	62,89	75,47	88,05	100,63	113,21
6	12,56	25,13	37,69	50,25	62,81	75,38	87,94	100,50	113,07
7	12,55	25,09	37,64	50,19	62,74	75,28	87,83	100,38	112,92
8	12,53	25,06	37,59	50,13	62,66	75,19	87,72	100,23	112,78
9	12,52	25,03	37,55	50,06	62,58	75,09	87,61	100,13	112,64
80,0	12,50	25,00	37,50	50,00	62,50	75,00	87,50	100,00	112,50
1	12,48	24,97	37,45	49,94	62,42	74,91	87,39	99,88	112,36
2	12,47	24,94	37,41	49,88	62,34	74,81	87,28	99,75	112,22
3	12,45	24,91	37,36	49,81	62,27	74,72	87,17	99,63	112,08
4	12,44	24,88	37,31	49,75	62,19	74,63	87,06	99,50	111,94
80,5	12,42	24,84	37,27	49,69	62,11	74,53	86,96	99,38	111,80
6	12,41	24,81	37,22	49,63	62,03	74,44	86,85	99,26	111,66
7	12,39	24,78	37,17	49,57	61,96	74,35	86,74	99,13	111,52
8	12,38	24,75	37,13	49,50	61,88	74,26	86,63	99,01	111,39
9	12,36	24,72	37,08	49,44	61,80	74,17	86,53	98,89	111,25

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
81,0	12,35	24,69	37,04	49,38	61,73	74,07	86,42	98,77	111,11
1	12,33	24,66	36,99	49,32	61,65	73,98	86,31	98,64	110,97
2	12,32	24,63	36,95	49,26	61,58	73,89	86,21	98,52	110,84
3	12,30	24,60	36,90	49,20	61,50	73,80	86,10	98,40	110,70
4	12,29	24,57	36,86	49,14	61,43	73,71	86,00	98,28	110,57
81,5	12,27	24,54	36,81	49,08	61,35	73,62	85,89	98,16	110,43
6	12,25	24,51	36,76	49,02	61,27	73,53	85,78	98,04	110,29
7	12,24	24,48	36,72	48,96	61,20	73,44	85,68	97,92	110,16
8	12,22	24,45	36,67	48,90	61,12	73,35	85,57	97,80	110,02
9	12,21	24,42	36,63	48,84	61,05	73,26	85,47	97,68	109,89
82,0	12,20	24,39	36,59	48,78	60,98	73,17	85,37	97,56	109,76
1	12,18	24,36	36,54	48,72	60,90	73,08	85,26	97,44	109,62
2	12,17	24,33	36,50	48,66	60,83	72,99	85,16	97,32	109,49
3	12,15	24,30	36,45	48,60	60,75	72,90	85,05	97,21	109,36
4	12,14	24,27	36,41	48,54	60,68	72,82	84,95	97,09	109,22
82,5	12,12	24,24	36,36	48,48	60,61	72,73	84,85	96,97	109,09
6	12,11	24,21	36,32	48,43	60,53	72,64	84,75	96,85	108,96
7	12,09	24,18	36,28	48,37	60,46	72,55	84,64	96,74	108,83
8	12,08	24,15	36,23	48,31	60,39	72,46	84,54	96,62	108,70
9	12,06	24,13	36,19	48,25	60,31	72,38	84,44	96,50	108,56
83,0	12,05	24,10	36,14	48,19	60,24	72,29	84,34	96,39	108,43
1	12,03	24,07	36,10	48,13	60,17	72,20	84,24	96,27	108,30
2	12,02	24,04	36,06	48,08	60,10	72,12	84,13	96,15	108,17
3	12,00	24,01	36,01	48,02	60,02	72,03	84,03	96,04	108,04
4	11,99	23,98	35,97	47,96	59,95	71,94	83,93	95,92	107,91
83,5	11,98	23,95	35,93	47,90	59,88	71,86	83,83	95,81	107,78
6	11,96	23,92	35,89	47,85	59,81	71,77	83,73	95,69	107,66
7	11,95	23,89	35,84	47,79	59,74	71,68	83,63	95,58	107,53
8	11,93	23,87	35,80	47,73	59,67	71,60	83,53	95,47	107,40
9	11,92	23,84	35,76	47,68	59,59	71,51	83,43	95,35	107,27
84,0	11,90	23,81	35,71	47,62	59,52	71,43	83,33	95,24	107,14
1	11,89	23,78	35,67	47,56	59,45	71,34	83,23	95,12	107,02
2	11,88	23,75	35,63	47,51	59,38	71,26	83,14	95,01	106,89
3	11,86	23,72	35,59	47,45	59,31	71,17	83,04	94,90	106,76
4	11,85	23,70	35,55	47,39	59,24	71,09	82,94	94,79	106,64

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
84,5	11,83	23,67	35,50	47,34	59,17	71,01	82,84	94,67	106,51
6	11,82	23,64	35,46	47,28	59,10	70,92	82,74	94,56	106,38
7	11,81	23,61	35,42	47,23	59,03	70,84	82,64	94,45	106,26
8	11,79	23,58	35,38	47,17	58,96	70,75	82,55	94,34	106,13
9	11,78	23,56	35,34	47,11	58,89	70,67	82,45	94,23	106,01
85,0	11,76	23,53	35,29	47,06	58,82	70,59	82,35	94,12	105,88
1	11,75	23,50	35,25	47,00	58,75	70,51	82,26	94,01	105,76
2	11,74	23,47	35,21	46,95	58,69	70,42	82,16	93,90	105,63
3	11,72	23,45	35,17	46,89	58,62	70,34	82,06	93,79	105,51
4	11,71	23,42	35,13	46,84	58,55	70,26	81,97	93,68	105,39
85,5	11,70	23,39	35,09	46,78	58,48	70,18	81,87	93,57	105,26
6	11,68	23,36	35,05	46,73	58,41	70,09	81,78	93,46	105,14
7	11,67	23,34	35,01	46,67	58,34	70,01	81,68	93,35	105,02
8	11,66	23,31	34,97	46,62	58,28	69,93	81,59	93,24	104,90
9	11,64	23,28	34,92	46,57	58,21	69,85	81,49	93,13	104,77
86,0	11,63	23,26	34,88	46,51	58,14	69,77	81,40	93,02	104,65
1	11,61	23,23	34,84	46,46	58,07	69,69	81,30	92,92	104,53
2	11,60	23,20	34,80	46,40	58,00	69,61	81,21	92,81	104,41
3	11,59	23,17	34,76	46,35	57,94	69,52	81,11	92,70	104,29
4	11,57	23,15	34,72	46,30	57,87	69,44	81,02	92,59	104,17
86,5	11,56	23,12	34,68	46,24	57,80	69,36	80,92	92,49	104,05
6	11,55	23,09	34,64	46,19	57,74	69,28	80,83	92,38	103,93
7	11,53	23,07	34,60	46,14	57,67	69,20	80,74	92,27	103,81
8	11,52	23,04	34,56	46,08	57,60	69,12	80,65	92,17	103,69
9	11,51	23,01	34,52	46,03	57,54	69,04	80,55	92,06	103,57
87,0	11,49	22,99	34,48	45,98	57,47	68,97	80,46	91,95	103,45
1	11,48	22,96	34,44	45,92	57,41	68,89	80,37	91,85	103,33
2	11,47	22,94	34,40	45,87	57,34	68,81	80,28	91,74	103,21
3	11,45	22,91	34,36	45,82	57,27	68,73	80,18	91,64	103,09
4	11,44	22,88	34,32	45,77	57,21	68,65	80,09	91,53	102,97
87,5	11,43	22,86	34,29	45,71	57,14	68,57	80,00	91,43	102,86
6	11,42	22,83	34,25	45,66	57,08	68,49	79,91	91,32	102,74
7	11,40	22,81	34,21	45,61	57,01	68,42	79,82	91,22	102,62
8	11,39	22,78	34,17	45,56	56,95	68,34	79,73	91,12	102,51
9	11,38	22,75	34,13	45,51	56,88	68,26	79,64	91,01	102,39

Gramme Eisen	Calorien								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
88,0	11,36	22,73	34,09	45,45	56,82	68,18	79,55	90,91	102,27
1	11,35	22,70	34,05	45,40	56,75	68,10	79,46	90,81	102,16
2	11,34	22,68	34,01	45,35	56,69	68,03	79,37	90,70	102,04
3	11,33	22,65	33,98	45,30	56,63	67,95	79,28	90,60	101,93
4	11,31	22,62	33,94	45,25	56,56	67,87	79,19	90,50	101,81
88,5	11,30	22,60	33,90	45,20	56,50	67,80	79,10	90,40	101,69
6	11,29	22,57	33,86	45,15	56,43	67,72	79,01	90,29	101,58
7	11,27	22,55	33,82	45,10	56,37	67,64	78,92	90,19	101,47
8	11,26	22,52	33,78	45,05	56,31	67,57	78,83	90,09	101,35
9	11,25	22,50	33,75	44,99	56,24	67,49	78,74	89,99	101,24
89,0	11,24	22,47	33,71	44,94	56,18	67,42	78,65	89,89	101,12
1	11,22	22,45	33,67	44,89	56,12	67,34	78,56	89,79	101,01
2	11,21	22,42	33,63	44,84	56,05	67,26	78,48	89,69	100,90
3	11,20	22,40	33,59	44,79	55,99	67,19	78,39	89,59	100,78
4	11,19	22,37	33,56	44,74	55,93	67,11	78,30	89,49	100,67
89,5	11,17	22,35	33,52	44,69	55,87	67,04	78,21	89,39	100,56
6	11,16	22,32	33,48	44,64	55,80	66,96	78,12	89,29	100,45
7	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	66,89	78,04	89,19	100,33
8	11,14	22,27	33,41	44,54	55,68	66,82	77,95	89,09	100,22
9	11,12	22,25	33,37	44,49	55,62	66,74	77,86	88,99	100,11
90,0	11,11	22,22	33,33	44,44	55,56	66,67	77,78	88,89	100,00

Tabelle II.

Wärmemengen zur Erwärmung eines Kilogramms Eisen von 0° auf T° C.

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
10	1,06	300	35,31	330	39,31	360	43,40	390	47,59
11	1,17	301	35,44	331	39,44	361	43,54	391	67,73
12	1,28	302	35,58	332	39,57	362	43,67	392	47,87
13	1,38	303	35,71	333	39,71	363	43,81	393	48,02
14	1,49	304	35,84	334	39,85	364	43,95	394	48,16
15	1,60	305	35,97	335	39,98	365	44,09	395	48,30
16	1,70	306	36,10	336	40,12	366	44,23	396	48,44
17	1,81	307	36,24	337	40,25	367	44,37	397	48,58
18	1,92	308	36,37	338	40,39	368	44,51	398	48,73
19	2,02	309	36,50	339	40,52	369	44,64	399	48,87
20	2,13	310	36,63	340	40,66	370	44,78	400	49,01
21	2,24	311	36,77	341	40,79	371	44,92	401	49,15
22	2,35	312	36,90	342	40,93	372	45,06	402	49,30
23	2,45	313	37,03	343	41,07	373	45,20	403	49,44
24	2,56	314	37,16	344	41,20	374	45,34	404	49,58
25	2,67	315	37,30	345	41,34	375	45,48	405	49,73
26	2,78	316	37,43	346	41,48	376	45,62	406	49,87
27	2,88	317	37,56	347	41,61	377	45,76	407	50,01
28	2,99	318	37,70	348	41,75	378	45,90	408	50,16
29	3,10	319	37,83	349	41,89	379	46,04	409	50,30
30	3,21	320	37,96	350	42,02	380	46,18	410	50,44
31	3,32	321	38,10	351	42,16	381	46,32	411	50,59
32	3,42	322	38,23	352	42,30	382	46,46	412	50,73
33	3,53	323	38,37	353	42,43	383	46,60	413	50,88
34	3,64	324	38,50	354	42,57	384	46,74	414	51,02
35	3,75	325	38,63	355	42,71	385	46,88	415	51,17
36	3,86	326	38,77	356	42,85	386	47,03	416	51,31
37	3,96	327	38,90	357	42,98	387	47,17	417	51,45
38	4,07	328	39,04	358	43,12	388	47,31	418	51,60
39	4,18	329	39,17	359	43,26	389	47,45	419	51,74
40	4,29								

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
420	51,89	455	57,04	490	62,35	625	84,37	800	116,99
421	52,03	456	57,19	491	62,50	630	85,24	805	118,00
422	52,18	457	57,34	492	62,66	635	86,11	810	119,01
423	52,33	458	57,49	493	62,81	640	86,98	815	120,02
424	52,47	459	57,64	494	62,97	645	87,86	820	121,04
425	52,62	460	57,79	495	63,12	650	88,74	825	122,07
426	52,76	461	57,94	496	63,28	655	89,62	830	123,09
427	52,91	462	58,09	497	63,43	660	90,51	835	124,13
428	53,05	463	58,24	498	63,59	665	91,40	840	125,16
429	53,20	464	58,39	499	63,74	670	92,30	845	126,20
430	53,35	465	58,54	500	63,90	675	93,20	850	127,25
431	53,49	466	58,69	505	64,67	680	94,10	855	128,30
432	53,64	467	58,84	510	65,45	685	95,01	860	129,35
433	53,79	468	59,00	515	66,24	690	95,92	865	130,41
434	53,93	469	59,15	520	67,03	695	96,83	870	131,47
435	54,08	470	59,30	525	67,82	700	97,75	875	132,54
436	54,23	471	59,45	530	68,61	705	98,68	880	133,61
437	54,37	472	59,60	535	69,41	710	99,60	885	134,69
438	54,52	473	59,75	540	70,21	715	100,54	890	135,77
439	54,67	474	59,90	545	71,02	720	101,47	895	136,86
440	54,82	475	60,06	550	71,82	725	102,41	900	137,95
441	54,96	476	60,21	555	72,64	730	103,35	905	139,04
442	55,11	477	60,36	560	73,45	735	104,30	910	140,14
443	55,26	478	60,51	565	74,27	740	105,25	915	141,25
444	55,41	479	60,67	570	75,09	745	106,21	920	142,36
445	55,55	480	60,82	575	75,92	750	107,17	925	143,47
446	55,70	481	60,97	580	76,75	755	108,13	930	144,59
447	55,85	482	61,12	585	77,58	760	109,10	935	145,71
448	56,00	483	61,28	590	78,42	765	110,07	940	146,84
449	56,15	484	61,43	595	79,26	770	111,05	945	147,98
450	56,30	485	61,58	600	80,10	775	112,03	950	149,11
451	56,45	486	61,74	605	80,95	780	113,01	955	150,26
452	56,60	487	61,89	610	81,80	785	114,00	960	151,40
453	56,74	488	62,04	615	82,65	790	114,99	965	152,55
454	56,89	489	62,20	620	83,51	795	115,99	970	153,71

T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.	T	Cal.
975	154,87	1000	160,76	1050	172,89	1100	185,55	1150	198,73
980	156,04	1010	163,14	1060	175,38	1110	188,14	1160	201,43
985	157,21	1020	165,55	1070	177,89	1120	190,76	1170	204,15
990	158,39	1030	167,98	1080	180,42	1130	193,39	1180	206,90
995	159,57	1040	170,43	1090	182,97	1140	196,05	1190	209,66
								1200	212,45

V.

Generator- und Rauchgase[1]).

Uebersicht. Zur Beurtheilung, ob der Ofenbetrieb rationell geleitet wird, d. h. ob die producirte Wärme nicht zum grossen Theile mit den Rauchgasen nutzlos in den Kamin abgeführt wird, oder, bei Generatorbetrieb, ob durch zu weit getriebene Verbrennung im Generator die Wärme nicht schon in diesem, an dem unrichtigen Orte, erzeugt wird, unter Schädigung der Ofendauer und unter Verlust durch Strahlung, dient neben den Temperaturmessungen die gasanalytische Untersuchung der Rauchgase und Generatorgase.

Die Rauchgase enthalten Kohlendioxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf, bei ungenügender Zufuhr von Verbrennungsluft ausserdem Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei Generatorheizung und gutem Betriebe beträgt der Kohlendioxydgehalt circa 15 bis 18 Proc. CO_2; bei Rostfeuerung ist die Menge dieses Gases im Allgemeinen geringer.

Die Generatorgase bestehen aus Kohlendioxyd, Sauerstoff (meistens in sehr geringer Menge), Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan (CH_4), Wasserdampf und Stickstoff. Falls auch Theer verfeuert wird, kann noch eine geringe Menge schwerer Kohlenwasserstoffe vorkommen, und Russ mechanisch darin suspendirt sein. Bei gewöhnlichen Koksgeneratoren beträgt der Kohlendioxydgehalt 1 bis 4 Proc., bei solchen mit Wasserdampfzufuhr bis zu 10 Proc., je nach den Zugverhältnissen und der Beanspruchung des Generators.

Falls nicht eine principielle Aenderung des Betriebes eingetreten ist, genügt in den meisten Fällen zur fortlaufenden Controlle die Bestimmung des Kohlendioxyds und des Sauerstoffs in den Rauchgasen wie in den Generatorgasen.

Die Untersuchung selbst. Probenahme der zu untersuchenden Gase. *Saugrohre.* Durch die Wandung des Ofens oder

[1]) Dieses Capitel ist von dem Referenten des Capitel „Leuchtgas" und zwar als Bestandtheil des letzteren geschrieben, aber wegen seiner Bedeutung für die gesammte Wärmetechnik an dieser Stelle zum Abdruck gebracht.

Gascanals, aus welchem die Gasproben entnommen werden sollen, führt man ein Rohr, am besten aus echtem Berliner Porcellan, als Saugrohr hindurch und schliesst die Fugen luftdicht mit Mörtel ab.

Das Rohr muss eine solche Länge haben, dass es noch ein gutes Stück in den betreffenden Raum hineinragt, bis zu der Stelle, wo die stärkste Gasströmung vorhanden ist. Um eine bequeme Verbindung des Saugrohres mit den nachfolgenden Apparaten zu ermöglichen, ist in dasselbe ein dünnes Glasrohr eingesetzt, über dessen hervorragendes Ende ein Gummischlauch geschoben wird. Die sichere Befestigung des Glasrohres geschieht in der Weise, dass man dasselbe durch einen in das Porcellanrohr lose passenden Korkstöpsel hindurchschiebt, den Kork und das durchgeschobene Stück des Glasrohres mit Gypsbrei bestreicht und dann so weit in das Porcellanrohr hineindrückt, dass oben noch ein leerer Raum *a* (Fig. 17) bleibt; dieser wird mit dem dickflüssigen Brei eines Kittes ausgefüllt, welcher aus gleichen Theilen Bleiglätte und Mennige, gemischt mit Glycerin, besteht. Dieser Kitt erhärtet sehr rasch und bewirkt einen vollkommen gasdichten Abschluss.

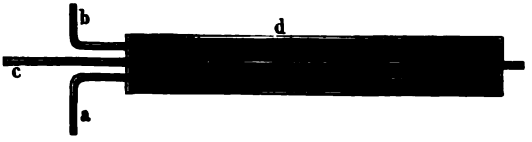
Fig. 17.

a Kitt, *b* Korkstöpsel, *c* der Gypspfropfen, *d* Glasrohr.

Häufig bedient man sich auch eines Metallrohres zum Absaugen. Dasselbe hat den Vorzug, weniger zerbrechlich zu sein, aber den Nachtheil, dass es mit Wasserkühlung versehen sein muss, um die Einwirkung der Gase auf eine erhitzte Metalloberfläche zu vermeiden; ein geeigneter Wasserzufluss steht aber nicht immer an den Entnahmestellen der Gasproben zu Gebote.

Ref. bedient sich folgenden Saugers, Fig. 18. Das ungefähr 4 bis 5 mm weite Rohr *c* geht durch den hohlen Kupfercylinder *d* hindurch und dient zum Absaugen des Gases; Rohr *a*, welches fast bis zum Boden von *d* reicht, bildet den Wasserzufluss und *b* den Wasserabfluss. *a*, *b*, *c* sind durch Hartloth an den einzelnen Stellen mit *d* verbunden. Vor dem Einsetzen des Saugers in den betreffenden Raum verbindet man *a* durch einen Schlauch mit der Wasserleitung. Hinter dem Saugrohr aus Porcellan oder Metall bringt man vermittelst eines Gummischlauches eine passende Glasröhre an, welche lose mit Asbest oder Glaswolle gefüllt ist und zur Zurückhaltung von Flugasche oder Russ dient. Will man die Gase direct an Ort und Stelle untersuchen, so folgt in passender Weise der Gasuntersuchungsapparat, oder, bei Aufhebung von Gasproben für eine spätere Untersuchung, folgen Gassammelröhren und dann die später zu beschreibenden Vorrichtungen zum Ansaugen der Gase.

Fig. 18.



Sammelröhren. Ref. wendet Röhren von nebenstehender Gestalt an (Fig. 19). Das circa 30 cm lange Glasrohr von ungefähr 300 ccm Inhalt läuft an beiden Enden in 3 bis 4 m dicke capillare Röhren aus. Ueber letztere wird ein starkwandiges Stück Kautschukschlauch theilweise herübergeschoben, durch Drahtligaturen befestigt und mit etwas Glycerin innen angefeuchtet; durch zwei passende Glasröhren, welche jedoch nicht bis zu den Enden der Capillarröhren *a* und *b* in die Kautschukschläuche hineingeschoben werden, verbindet man das Sammelrohr *s* mit dem Saugrohr und der Saugvorrichtung, nachdem man vorher über *a* und *b* je einen Quetschhahn mit seinem weiten Bügel gesteckt hat. Sobald man genügend Gas durch *s* gesaugt hat, zieht man zuerst über den Kautschukschlauch von *b*, welcher direct mit der Saugvorrichtung in Verbindung steht, den Quetschhahn, sperrt dadurch ab und verfährt dann ebenso bei *a*. Nach Entfernung der Verbindungsglasröhren drückt man das vor dem geschlossenen Quetschhahne liegende offene Stück des Kautschukschlauches mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen und schiebt einen an beiden Enden rund geschmolzenen, passenden Glasstab hinein und zwar bis dicht vor das Ende der Capillarröhren *a* und *b*. Derartige Sammelröhren lassen sich längere Zeit ohne bemerkbare Veränderung ihres Gasinhaltes aufbewahren.

Fig. 19.

In manchen Fällen und besonders, wenn eine grössere Genauigkeit der Gasanalyse verlangt wird, ist die Aufbewahrung von Gasproben in solchen Röhren der Untersuchung an Ort und Stelle vorzuziehen, da sowohl die Zeit des Analytikers durch andere gleichzeitige Arbeiten, wie Temperatur- und Zugmessungen, in Anspruch genommen ist, als auch durch die von den Oefen ausgestrahlte Wärme die Genauigkeit der Gasanalysen leicht ungünstig beeinflusst wird.

Saugvorrichtungen. Zum Absaugen der Gase wendet man Aspiratoren an. Einen solchen von einfacher und zweckmässiger Einrichtung zeigt Fig. 20 [1]) (a. f. S.). Das Gefäss *A* aus Zinkblech fasst 10 bis 15 Liter und hängt in einem Stativ aus Holz oder Eisen. Dasselbe mündet oben in das Rohr *b* mit Hahn, welches unter Zwischenschaltung der zu gebrauchenden Apparate mit dem Gasabsaugerohr verbunden wird, es endet unten in eine schwach conische Röhre, welche mit dem Hahne *c* und einem seitlichen Ansatzrohre mit Hahn *a* versehen ist. Letzteres wird durch einen Gummischlauch mit einem Wasserzufluss verbunden und dient zum

[1]) Cl. Winkler, Industrie-Gase, 2. Abth., S. 39; Cl. Winkler, Technische Gasanalyse, S. 17.

Füllen des Aspirators bei geöffnetem Hahn *b*, während man durch Hahn *c* den Wasserabfluss beliebig reguliren kann. Damit der Abfluss ein regelmässiger sei, ist *c* mit einem Messingansatz *d* versehen, welcher eine Längsdurchbohrung hat.

Falls man keinen grossen Druck beim Saugen zu überwinden hat, ist die Anwendung des Doppelaspirators von R. Muencke (Fig. 21) sehr bequem, welcher nur einmal mit Wasser gefüllt zu werden braucht und durch einfaches Umdrehen um seine Achse die Absaugung beliebig grosser Mengen Gas gestattet. Die beiden Gefässe *A* und *B* aus Zinkblech sind durch die Hahnsäule *b* und durch zwei eiserne Bänder mit einander verbunden. Letztere sind mit Wellen versehen, die in (von einem hölzernen oder eisernen Gestell getragenen) Lagern liegen. *A* und *B* haben an dem einen Ende eine Verschraubung, durch welche unten seitlich gebogene Metallrohre bis fast zum anderen Ende der Gefässe hindurchgehen. Diese Rohre endigen ausserhalb der Gefässe in zapfenartigen Verlängerungen, welche abwechselnd in eine auf dem Grundbrette des Stativs befindliche starke Feder eingreifen, wodurch dem Apparate eine feste senkrechte Stellung gegeben wird; ausserdem tragen sie kurze seitliche Ansatzrohre, welche durch die Gummischläuche *e* und *f* mit zwei rohrförmigen, durchbohrten Ansatzstücken des Lagers der Welle *c* verbunden sind. Die Durchbohrungen des Lagers communiciren derartig mit solchen in der Welle *c*, dass jedesmal das obere Gefäss mit der Saugleitung *d* und das untere Gefäss mit der freien Luft in Verbindung steht. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, löst man, nachdem man den Hahn *b* geschlossen hat, die Verschraubung des oben stehenden Gefässes *a*, füllt *A* mit Wasser, setzt die Verschraubung wieder ein und öffnet Hahn *b*. Durch das nach *B* fliessende Wasser wird das Gas durch *d*, *c*, *e* angesaugt, während die in *B* befindliche Luft durch *fc* ins Freie entweicht. Ist *A* ausgelaufen, was man an einem daran befindlichen Wasserstandsglase beobachten kann, so drückt man die Feder am Grundbrette des Stativs herunter und dreht die beiden Gefässe um; der Apparat func-

Fig. 20.

tionirt dann weiter, ohne dass man einen Hahn zu schliessen oder Schläuche zu wechseln brauchte. Der Apparat gestattet auch, die Menge der abgesaugten Gase zu messen, da der Ablauf eines jeden Gefässes einem Quantum von 5 Liter Gas entspricht.

In Ermangelung der oben beschriebenen Aspiratoren kann man sich auch einer grossen Flasche mit engem Halse bedienen, in welchen ein Kautschukpfropfen mit zwei Durchbohrungen passt. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr bis fast zum Boden der Flasche hindurch, welches aussen durch einen Gummischlauch mit einem geraden Glasrohr von solcher Länge verbunden ist, dass ein Heber hergestellt wird. Der Gummischlauch wird mit einem Quetschhahn zur Regulirung des Abflusses versehen. Die andere Durchbohrung des Gummistopfens

Fig. 21.

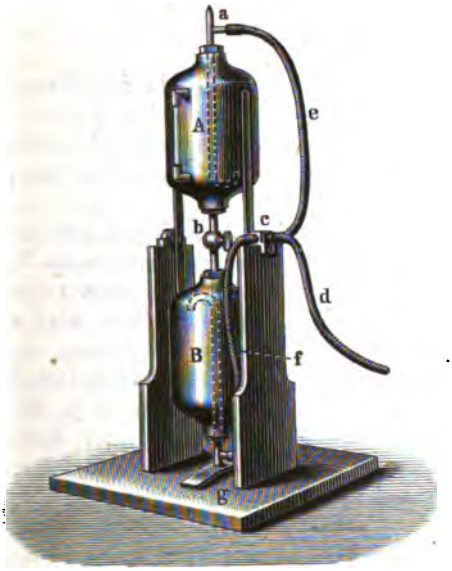


Fig. 22.

trägt ein kurzes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches eben in die Flasche hineinragt. Man füllt die Flasche ganz mit Wasser und saugt behufs Aspiration den Heber an.

Steht an der Untersuchungsstelle eine Wasserleitung zur Verfügung, so kann man sich zum Absaugen einer der gebräuchlichen Wasserstrahlpumpen bedienen. Einfach in seiner Construction und doch von starker Wirkung ist der Finkener'sche Sauger (Fig. 22). Durch Rohr *a*, welches mit der Wasserleitung verbunden wird, strömt das Wasser unter Druck in das Rohr *c*, welches in der Mitte verengt ist und sich nach oben und unten hin erweitert. Dabei wird durch das Ansatzrohr *b*, welches mit der Saugleitung in Verbindung steht, Gas oder Luft angesaugt und, gemengt mit dem abfliessenden Wasser, fortgeführt.

Häufig bedient man sich auch zum Absaugen von Gasproben der Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk. Meistens sind dieselben direct an den Gasuntersuchungsapparaten angebracht, besonders an denen nach Orsat construirten. Bei dem später zu beschreibenden Apparate nach Orsat-Lunge ist eine solche Pumpe abgebildet (Fig. 24, S. 113). *m* ist ein starkwandiges Gefäss aus Kautschuk, welches sich nach beiden Enden in cylindrische Ansätze verjüngt. Diese sind durch durchbohrte Holzspunde verschlossen, welche innen mit Ventilen, bestehend in Lederplättchen mit Pappeverstärkung, versehen sind. Drückt man das Kautschukgefäss mit der Hand zusammen, so öffnet sich das Ventil bei *n* und lässt die eingeschlossene Luft entweichen. Lässt man das Gefäss sich wieder ausdehnen, so öffnet sich dagegen das Ventil bei *l* und es wird Gas angesaugt; bei erneutem Druck schliesst sich *l* wieder. Durch häufige Wiederholung dieser Manipulation lassen sich binnen kurzer Zeit, in einer Minute, 12 bis 18 Liter Gas ansaugen.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in den Rauch- und Generatorgasen. *Feuchtigkeit und Russ.* Die Feuchtigkeit wird (selten) ermittelt, indem man ein zu messendes Quantum Gas durch ein gewogenes, mit geschmolzenem Calciumchlorid gefülltes Rohr, saugt und die Gewichtszunahme feststellt.

Die Russmenge wird nach Minary bestimmt, indem man mit Hülfe eines der oben beschriebenen Aspiratoren ein zu messendes Volumen Gas durch ein Verbrennungsrohr saugt, welches eine etwa 10 cm lange Schicht Asbest enthält. Der im Rohre abgesetzte Russ wird nachher im Sauerstoffstrome, welcher durch Waschen mit Kalilauge von etwa vorhandener Kohlensäure befreit ist, verbrannt, und das gebildete Kohlendioxyd am besten von Normalbarytlauge, welche sich zu je 25 ccm in zwei Volhard'schen Vorlagen befindet, absorbirt. Unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator wird die überschüssige Barytlauge mit Oxalsäure zurücktitrirt. Aus dem gefundenen Kohlendioxyd wird der Russ berechnet:

$$1\text{ g } CO_2 = 0{,}2727\text{ C oder Russ.}$$

Wasserstoff. Derselbe wird entweder nach Hempel durch Palladiumschwamm absorbirt (ein Verfahren, welches nicht näher beschrieben werden soll, da es umständlich ist und bei Gegenwart geringerer oder grösserer Mengen anderer Gase, wie Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Salzsäure u. s. w., leicht versagt) oder nach Cl. Winkler durch Sauerstoff vermittelst erwärmten Palladiumasbestes verbrannt und aus der eingetretenen Verminderung des Gesammtgasvolumens (Contraction = C) berechnet; $H = {}^2/_3\,C$.

Für die Bereitung des Palladiumasbestes giebt Cl. Winkler[1]) folgende Anleitung. Man löst 1 g Palladium in Königswasser,

[1]) Technische Gasanalyse, S. 86.

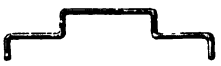
dampft die Lösung zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne und löst den Rückstand (Palladiumchlorür) in wenig Wasser, fügt einige Cubikcentimeter einer kalt gesättigten Lösung von Natriumformiat (ameisensaures Natrium) und so viel Natriumcarbonat hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalische Reaction zeigt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth [1]), welcher, falls man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt und sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelt. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. Um dasselbe zum Festhalten zu bringen, muss der so präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter bringen und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen befreien kann, ohne dass deshalb Palladiumverlust einträte. Nach erfolgtem Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig zum Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, vermag in völlig trockenem Zustande Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen, wird aber des sicheren Erfolges halber immer in erhitztem Zustande angewendet.

Der Palladiumasbest wird fast ausschliesslich in Form von dünnen Fäden, welche sich in Capillarröhren befinden, verwendet.

Die Anfertigung der sog. Verbrennungscapillaren und zwar in der Form von Röhren, wie sie bei den Hempel'schen Apparaten gebraucht werden, beschreibt Cl. Winkler folgendermaassen: Man verwendet dazu ein gläsernes Capillarrohr von ungefähr 1 mm innerer und 5 mm äusserer Weite, welches man in Stücke von 15 bis 16 cm Länge schneidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen ihrer Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man dies in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm neben und an einander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne dasselbe zu biegen oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hülfe der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des Wasserfadens das Asbestschnürchen in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt man diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die beiden Rohrenden auf je 3,5 bis 4 cm Länge rechtwinkelig ab und rundet

[1]) Auf die Auswahl desselben ist besondere Sorgfalt zu verwenden.

die Schnittflächen vor der Lampe. Um ein Verschieben des Asbestfadens bei etwas schneller Gasbewegung zu verhindern, zieht Ref. es vor, statt die rein Uförmige Gestalt der Capillare anzuwenden, dem Rohre an den Stellen, wo der Asbestfaden endigt, kleine Einbiegungen zu geben, so dass dasselbe nebenstehende Gestalt hat.



Methan wird mit einer zur Verbrennung ausreichenden Menge Luft oder Sauerstoff, unter gewissen Umständen mit Knallgas gemischt und in einem geeigneten Apparate zur Explosion gebracht. Das gebildete Kohlendioxyd oder besser die Gesammtcontraction, welche durch Explosion selbst und durch die nachfolgende Absorption des Kohlendioxyds entstanden ist, giebt das Maass für das vorhandene Methan; $CH_4 = CO_2$ oder $CH_4 = {}^1/_3\,C$. Die Zumischung von Knallgas findet statt, wenn bei dem zu explodirenden Gasgemenge auf 100 Volumina nicht brennbaren Gases weniger als 26 Volumina brennbares Gas ($CH_4 + O$) kommen. Es ist dann so viel Knallgas zuzumischen, dass die brennbaren Gase nach Bunsen 26 bis 64 Volumina ausmachen, weil sonst entweder aus Mangel an brennbaren Gasen keine vollständige Verbrennung stattfände, oder wegen zu heftiger Explosion auch etwas Stickstoff verbrennen würde und die Apparate der Gefahr des Zertrümmerns ausgesetzt wären. Am besten wählt man das Volumen der brennbaren Gase zwischen 26 und 40. Sollte in einem Gasgemenge das Volumen der brennbaren Gase zu gross sein, so kann man durch Zusatz von Luft die Heftigkeit der Explosion mindern. Statt des Knallgases wendet man auch zuweilen ein Gasgemenge aus Wasserstoff und Luft an; die Anwendung des Knallgases hat jedoch den Vortheil, dass das Volumen desselben nicht genau abgemessen zu werden braucht, da es bei der Explosion wieder vollständig verschwindet, während bei Wasserstoff, welcher abgemessen werden muss, durch geringe Ablesungsfehler das Resultat beeinflusst werden kann. — Cl. Winkler bestimmt das Methan durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Absorption des Kohlendioxyds in titrirter Barytlauge.

Kohlendioxyd. Dasselbe wird durch Absorption in Kalilauge bestimmt[1]). Letztere wird durch Auflösen von 1 Thl. käuflichen Kalihydrats in 2 Thln. Wasser erhalten. 1 ccm Lösung absorbirt mit Leichtigkeit 40 ccm CO_2. Absorptionsfähigkeit = 40.

Sauerstoff. Die Bestimmung desselben geschieht durch Absorption mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure, welche Hempel[2]) durch Mischen von 1 Vol. einer 25procentigen Lösung käuflicher Pyrogallussäure mit 6 Vol. einer etwa 60procentigen Lösung von Kaliumhydroxyd herstellt. — Für Orsatapparate benutzt man eine Absorptionsflüssigkeit, welche so gewonnen wird, dass man 25 g Pyrogallussäure in

[1]) Kalilauge ist, weil weniger zum Schäumen geneigt, der Natronlauge vorzuziehen.

[2]) W. Hempel, Neue Methode zur Analyse der Gase, S. 45.

wenig heissem Wasser löst und der Lösung 150 ccm concentrirtes Kaliumhydroxyd (1 Thl. KOH und 3 Thle. Wasser) hinzufügt.

Die Anwendung des Phosphors als Absorptionsmittel für Sauerstoff ist sehr elegant und bequem, aber leider nicht immer möglich. Die Absorption verläuft nur rasch und normal bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. Ebenso wird die Reaction verhindert durch die Gegenwart selbst geringer Mengen Aethylen und anderer Kohlenwasserstoffe, ätherischer Oele, Weingeist und Spuren von Ammoniak. Nach Hempel soll auch der Verlauf der Reaction ein unregelmässiger sein, wenn der Sauerstoffgehalt der Gase mehr als 50 Proc. beträgt. Der Vortheil des Phosphors, welcher in geeigneten Absorptionsgefässen unter Wasser aufbewahrt wird, beruht darin, dass seine Oxydationsproducte in Wasser leicht löslich sind, also dem Gase immer frische, recht wirksame Absorptionsflächen dargeboten werden.

Kohlenoxyd. Dasselbe wird in einer Lösung von salzsaurem oder ammoniakalischem Kupferchlorür aufgefangen.

Kleine Mengen Kohlenoxyd lassen sich sicherer durch Verbrennung mit Luft vermittelst erwärmtem Palladiumasbest und Bestimmung des gebildeten Kohlendioxyds durch Absorption in Kalilauge ermitteln, vorausgesetzt, dass nicht andere Gase vorhanden sind, welche bei der Verbrennung ebenfalls Kohlendioxyd liefern. 1 Vol. CO_2 = 1 Vol. CO.

Für die Bereitung der Kupferchlorürlösung sind verschiedene Vorschriften angegeben worden. — Aron[1]) stellt das Reagens dar, indem er ein Gemisch von gleichen Theilen gesättigter Salmiaklösung und Ammoniak mit Kupferhammerschlag oder geglühten Kupferspänen schüttelt, bis die Flüssigkeit sich dunkelblau gefärbt hat.

F. Fischer[2]) bringt 35 g Kupferchlorid mit 200 ccm Salzsäure und etwa 50 g Kupferblechschnitzel in eine gut schliessende Flasche, lässt unter häufigem Umschütteln etwa einen Tag stehen und setzt dann 120 ccm Wasser hinzu.

Cl. Winkler[3]), welcher ausschliesslich die Anwendung der salzsauren Lösung empfiehlt, giebt das folgende Verfahren zur Darstellung an. Ein Gemenge von 100 Thln. gemahlener Kupferasche und 8 Thln. Stärkemehl wird in einen Tiegel eingeschüttelt, welchen man mit einem lose aufliegenden Deckel schliesst; man setzt denselben in einen zweiten grösseren Tiegel, füllt den Zwischenraum vollkommen mit grobem Holzkohlenpulver aus, verschliesst den äusseren Tiegel mit einem Deckel und dichtet die Fugen mit nassem Thon aus. Den Tiegel erhitzt man darauf in einem Ofen langsam zum dunklen Glühen und erhält diese Temperatur $^1/_2$ bis 1 Stunde lang. Nach dieser Zeit ist die Kupferasche zu einem zarten Pulver von metallischem Kupfer reducirt.

Um nun ein Liter Kupferchlorürlösung darzustellen, mischt man 86 g Kupferasche mit 17 g Kupferpulver und trägt das Gemenge langsam und unter Umschütteln in 1086 g Chlorwasserstoffsäure von 1,124 spec.

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abth., S. 169.
[2]) Taschenbuch für Feuerungstechniker, S. 14.
[3]) Cl. Winkler, Industriegase, 1. Abth., S. 38.

Gewicht ein, stellt sodann in die Flüssigkeit eine vom Boden bis zum Halse der Aufbewahrungsflasche reichende Spirale von Kupferdraht und verschliesst das Gefäss mit einem weichen Kautschukstopfen. Die anfangs dunkle Flüssigkeit wird beim Stehen vollkommen farblos und enthält nur Kupferchlorür. Absorptionsfähigkeit = 15.

W. Hempel[1]) giebt der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung den Vorzug. Nach seinen Angaben bereitet man dieselbe, indem man 10,3 g reines, fein gepulvertes Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm concentrirter roher Salzsäure löst und dann in einem mit Kupferdraht oder Kupferdrahtnetz möglichst erfüllten Kolben von passender Grösse zum Zweck der Reduction des Kupferchlorids zu Kupferchlorür so lange wohl verschlossen stehen lässt, bis die Lösung vollkommen farblos geworden ist. Diese Lösung giesst man hierauf, um das gebildete Kupferchlorür auszufällen, in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt und decantirt nach dem Absetzenlassen des Niederschlages die obenstehende verdünnte Salzsäure möglichst ab, spült dann das Kupferchlorür mit etwa 100 bis 150 ccm destillirtem Wasser in eine Kochflasche von etwa 250 ccm Inhalt und leitet durch diese immer noch schwach saure Flüssigkeit so lange Ammoniakdämpfe, bis das Kupferchlorür fast vollständig gelöst ist. Man wendet keinen Ueberschuss von Ammoniak an, um nicht durch die Dampftension einer concentrirten Ammoniaklösung die Absorption des Kohlenoxyds zu erschweren. Der oxydirende Einfluss der Luft während des Einleitens von Ammoniak wird ausgeschlossen, indem man die Flasche, welche das zu lösende Kupferchlorür enthält, mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst, durch dessen eine Bohrung die Gasentbindungsröhre des Kolbens für die Entwickelung des Ammoniaks geht, in dessen anderer Bohrung aber ein doppelt gebogenes Rohr steckt, welches in Quecksilber taucht. Wenn man zur Entwickelung von Ammoniak einen Kolben mit Trichterrohr benutzt, so kann man durch dieses die Apparate mit Wasserstoff füllen, und so die Luft vollständig ausschliessen. Die Ammoniakdämpfe werden durch Erhitzen von etwa 200 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spec. Gewicht entwickelt. Die erhaltene Lösung von Kupferchlorür wird durch Zusatz von Wasser auf 200 ccm verdünnt. Absorptionsfähigkeit = 6.

Nach den Beobachtungen des Ref., welche auch durch solche von Tamm[2]) bestätigt werden, bildet keine dieser Lösungen ein exact wirkendes Absorptionsmittel. Das Kohlenoxyd wird so lose von dem Kupferchlorür, sowohl in salzsaurer wie in ammoniakalischer Lösung, gebunden, dass kleine Mengen des Gases, welche mit dem jedesmaligen Gebrauche der Lösung steigen, selbst von frisch bereiteter Lösung unabsorbirt bleiben; die Grösse der Absorption hängt immer von dem Partialdrucke des Kohlenoxyds in dem zu untersuchenden Gasgemenge und der Quan-

[1]) Neue Methoden der Analyse der Gase, S. 40.
[2]) Jern Kontoret's Annales, Vol. XXXV und Leobener Jahrb. 1884, S. 49.

tität des vom Kupferchlorür bereits absorbirten Gases ab. Selbst wenn die Lösung sich noch stark absorptionsfähig erweist, können, falls der zurückbleibende Gasrest 70 bis 80 ccm beträgt, in diesem noch 2 bis 3 ccm Kohlenoxyd vorhanden sein. Bringt man 70 bis 80 ccm Gas frei von Kohlenoxyd mit einer solchen gebrauchten Lösung zusammen, so werden sogar 2 bis 3 ccm Kohlenoxyd aus derselben aufgenommen und wird um diese das ursprüngliche Volumen vermehrt.

Ein besser als Kupferchlorür wirkendes Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist bis jetzt nicht bekannt, so wünschenswerth dasselbe auch wäre. Die Fehler der Bestimmung dieses Gases lassen sich bei geeigneter Arbeitsweise dadurch möglichst einschränken, dass man den grössten Theil des Kohlenoxyds durch eine schon gebrauchte Lösung wegnimmt und den Rest desselben durch frisches oder sehr wenig gebrauchtes Reagens zur Absorption bringt. Ausserdem kann man aber auch nach den Beobachtungen des Ref. durch eine geeignete Darstellung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen grossen Theil des von dieser absorbirten Kohlenoxyds in Kohlendioxyd umwandeln. Von Cl. Winkler[1]) ist die Reaction mitgetheilt:

$$Cu_2\begin{cases}Cl_2\\CO\end{cases} + 2\,KHO = 2\,Cu + 2\,KCl + H_2O + CO_2.$$

Dieselbe Umwandlung des Kohlenoxydkupferchlorürs wird auch durch Ammoniak bewirkt:

$$Cu_2\begin{cases}Cl_2\\CO\end{cases} + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu + 2\,NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3.$$

Hat man eine nur schwach blaugefärbte, also wenig Kupferchlorid enthaltende, ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so kann man den Eintritt der Reaction bald beobachten. Die Lösung wird, nachdem man einigemale Kohlenoxyd durch dieselbe absorbirt hat, vollkommen wasserhell, in Folge der Reduction des Chlorids durch das sich ausscheidende Kupfer, und die Wandungen des Absorptionsgefässes bedecken sich mit metallischem Kupfer, welches die Form von Flimmern und mikroskopischen Krystallen hat. Da die Reaction durch die Gegenwart des Ammoniaks hervorgerufen und zum Theil das in der Lösung vorhandene Ammoniak durch Bildung von Ammoniumchlorid und Carbonat unwirksam wird, so giebt Ref., entgegen der Vorschrift von W. Hempel, dem durch Ammoniak eben gelösten Kupferchlorür noch einen Zusatz von überschüssigem Ammoniak, um die eben erwähnte Reaction zu beschleunigen. Hierdurch wird allerdings der Uebelstand hervorgerufen, dass man die zu untersuchenden Gase, welche viele Ammoniakdämpfe beim Behandeln mit dieser Lösung aufnehmen, etwas länger schütteln muss, aber die Absorption ist, wenn auch nicht vollkommen, so doch vollständiger wie bei den oben beschriebenen Absorptionsflüssigkeiten.

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, 1. Abth., S. 91.

Die im Gase noch vorhandenen geringen Reste werden durch eine wenig gebrauchte Lösung bis auf kaum in Betracht kommende Mengen entfernt.

Ref. verfährt bei der Darstellung der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür zuerst bis nach der Fällung und dem Absitzenlassen des Kupferchlorürs wie W. Hempel, spült aber dann das Kupferchlorür nicht in einen Kochkolben, sondern in einen graduirten Cylinder mit Stöpsel, lässt wieder absitzen und hebert das überstehende Wasser bis auf einen Rest von 15 bis 20 ccm ab; giebt dann in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spec. Gewicht in den Cylinder, bis fast Alles gelöst ist und fügt zu der erhaltenen Flüssigkeit noch $^1/_5$ bis $^1/_4$ ihres Volumens von derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu. Den oxydirenden Einfluss der Luft braucht man bei der Darstellung nicht so ängstlich zu vermeiden, da etwa entstehendes Chlorid doch beim Gebrauche der Lösung wieder zu Chlorür reducirt wird.

Anmerkung. Da sämmtliche Reagentien bei den Absorptionen in der Gasanalyse meistens in grosser Quantität zur Anwendung gelangen im Gegensatze zu der exacten Analyse über Quecksilber, so werden nur richtige, nicht zu hohe Zahlen erhalten, wenn die Lösungen schon einigemal gebraucht sind. Im frischen Zustande wirken dieselben nicht bloss chemisch, sondern auch mechanisch absorbirend auf gewisse Gasbestandtheile.

Schwere Kohlenwasserstoffe. Dieselben werden durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. Letztere muss höchst concentrirt sein und bei geringer Temperaturerniedrigung Krystalle von Pyroschwefelsäure ausscheiden.

Vielfach ist eine Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe in bestimmte Gruppen, z. B. in die der Aethylen- und der Benzolreihe, versucht worden.

Cl. Winkler[1]) absorbirt Aethylen und die Homologen desselben durch Bromwasser und hierauf Benzol durch rauchende Salpetersäure. Diese Methode ist jedoch unzuverlässig und unbrauchbar, da auch Benzol durch Bromwasser angegriffen wird (in England und Frankreich ist sogar die Bestimmung der Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe durch Brom sehr gebräuchlich) und rauchende Salpetersäure nicht ohne Einwirkung auf die übrigen Gase ist.

Berthelot bestimmt das Benzol durch Behandlung des von Kohlensäure befreiten Gases mit rauchender Salpetersäure. Dieselbe greift jedoch auch, wie zuerst von Dittmar[2]) nachgewiesen worden ist, das Aethylen stark an. Letzterer verwendet Schnitzel von nicht vulcanisirtem Kautschuk zur Absorption; jedoch hat sich diese Methode bis jetzt keinen Eingang in die technische Gasanalyse verschafft. Ebenso dürfte auch das Verfahren von Berthelot, Trennung der einzelnen Kohlen-

[1]) Cl. Winkler, Technische Gasanalyse, S. 67.
[2]) Dittmar, Journ. f. Gasbeleuchtung 1876, S. 758.

wasserstoffe durch Behandlung mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration, als zu umständlich und zeitraubend, kaum Verbreitung finden.

Knublauch[1]) berechnet bei Leuchtgas aus der Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe und der Leuchtkraft des Gases die Menge der der Aethylen- und der Benzolreihe angehörenden Gase. Dieses Verfahren wird jedoch nur unter ganz besonderen Verhältnissen richtige Resultate liefern und ist daher nicht allgemein anwendbar.

Bis jetzt ist keine zuverlässige Methode, die einzelnen schweren Kohlenwasserstoffe zu trennen, bekannt, und man muss sich daher mit der Bestimmung der Gesammtsumme derselben begnügen.

Apparate zur Untersuchung von Gasen. Zu diesem Zweck sind die mannigfaltigsten Vorrichtungen vorgeschlagen worden. Hier sollen nur diejenigen beschrieben werden, welche in Folge ihrer leichten und bequemen Handhabung eine weitere Verbreitung gefunden haben und sich besonders zur technischen Gasanalyse eignen, soweit diese im Speciellen auf die Leuchtgasfabrikation Bezug hat. Um diesen Zweck zu erreichen, müssen die Apparate neben einer schnellen und leichten Ausführung der Analyse eine möglichst grosse, dem praktischen Bedürfnisse entsprechende Genauigkeit ermöglichen. In den Messapparaten wird als Sperrflüssigkeit nur Wasser (kein Quecksilber) in Anwendung gebracht. Die Bestimmung mehrerer oder sämmtlicher Bestandtheile eines Gasgemenges gestatten die Apparate von Orsat, Orsat-Lunge, Bunte und Hempel. Dieselben sollen hier in ihrer Anwendung zur Analyse der Generator- und Rauchgase beschrieben werden. Apparate, welche nur zur Bestimmung einzelner Gasbestandtheile dienen, werden da besprochen werden, wo von der Controlle der einzelnen Betriebsapparate die Rede ist. — Die Abänderungen, welche die Apparate erleiden und die Vorsichtsmaassregeln, welche die specielle Untersuchung des Leuchtgases erheischt, siehe unter „Erzeugniss".

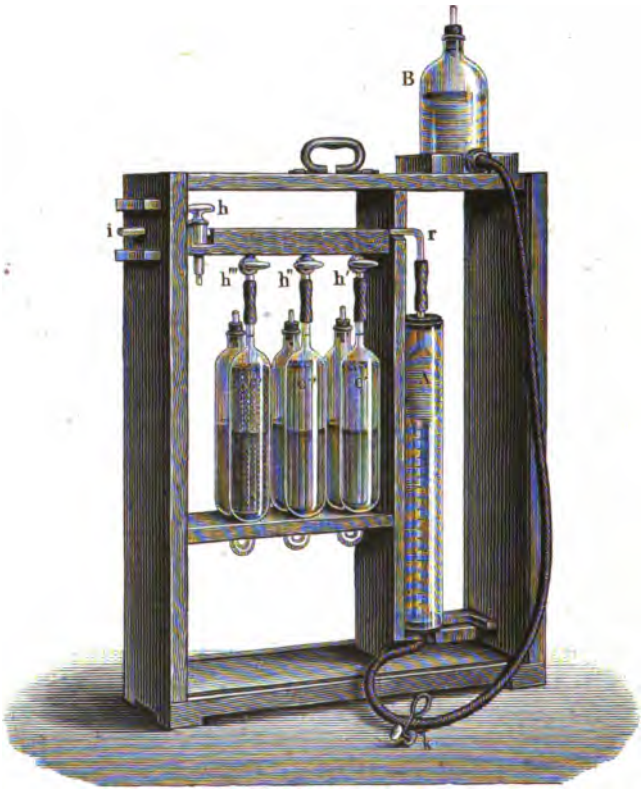
Apparat von Orsat. Derselbe gestattet die Bestimmung von Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, des letzteren als übrigbleibenden Rest. Der Apparat ist leicht zu transportiren und daher besonders geeignet zur Untersuchung am Orte der Probenahme. Die Absorption der einzelnen Gasbestandtheile wird in besonderen Absorptionsgefässen vorgenommen, welche durch capillare Röhren mit einer Messröhre verbunden sind. Das Gas wird bei Beginn der Untersuchung in der Messröhre abgemessen und nach jeder Absorption wieder der Messung unterworfen. Aus der Differenz der einzelnen Messungen ergiebt sich das Volumen der einzelnen Gasbestandtheile.

Der ursprüngliche Apparat von Orsat ist vielfach abgeändert worden. Ref. hält die Construction von R. Muencke (Fig. 23, a. f. S.) für

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1880, S. 253, 274.

die beste. Die Messröhre *A* läuft nach oben in ein mit Marke versehenes Capillarrohr und nach unten in ein rechtwinkelig gebogenes, weiteres Glasrohr aus, welches durch einen Gummischlauch mit dem Tubus der Niveauflasche *B* verbunden ist. Letztere ist zu $^2/_3$ des Inhalts mit Wasser gefüllt. Der Inhalt der Messröhre von der Marke des Capillarrohres bis zu einer Marke am unteren Theile beträgt 100 ccm. Nur der untere Theil von *A*, welcher circa 60 ccm fasst und cylindrisch gestaltet ist,

Fig. 23.



ist mit einer Theilung in 0,2 ccm versehen, während der obere, erweiterte Theil keine Unterabtheilungen hat, da bei den gewöhnlichen Rauch- und Generatorgasanalysen die Graduirung bis 60 ccm vollkommen ausreichend ist. Um den Einfluss äusserer Temperaturschwankungen auf den Gasinhalt der Messröhre möglichst zu vermeiden, wird letztere von einem mit Wasser gefüllten Mantelrohr umgeben, welches oben und unten durch Gummipfropfen geschlossen ist. Auf demselben befindet sich behufs leichterer Ablesung ein Streifen aus Milchglas als Hintergrund, von

welchem sich die schwarze Scala der Messröhre scharf abhebt. *A* ist oben durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch mit dem rechtwinkelig abwärts gebogenen Ende des gläsernen Capillarrohres *r* verbunden, welches zum Schutze gegen Zerbrechen fest in einer Holzrinne liegt. Dasselbe ist mit dem Dreiweghahn *h* versehen und mit drei abwärts gerichteten Capillarrohransätzen mit den einfachen Durchgangshähnen *h'*, *h''*, *h'''*, welche durch kurze Gummistücke mit den U förmigen Absorptionsgefässen *C'*, *C''*, *C'''* verbunden sind. *C'* ist mit Kalilauge gefüllt, *C''* mit alkalischer Pyrogallussäure und *C'''* mit ammoniakalischer oder salzsaurer Kupferchlorürlösung behufs Absorption von CO_2, O und CO. Zur Vergrösserung der absorbirenden Oberfläche enthalten die einzelnen Gefässe noch Bündel von Glasröhren, in welchen ausserdem bei *C'''*, um die Oxydation des Chlorürs zu Chlorid zu verhindern, noch Spiralen von Kupferdraht stecken. (Soll die Absorption des Sauerstoffs durch feuchten Phosphor bewirkt werden, so ist am oberen Ende von *C''*, welches dann keine Einlage von Glasröhren erhält, eine kleine Tubulatur angebracht, welche durch einen Gummistopfen geschlossen werden kann und zum Einbringen der Phosphorstängelchen dient. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Stängelchen wird mit Wasser ausgefüllt.)

An dem capillaren Halse der Absorptionsgefässe unterhalb der Hähne *h'*, *h''* und *h'''* und der Kautschukverbindungen befinden sich Marken, bis zu welchen die Absorptionsflüssigkeit emporgesaugt wird. Man bewerkstelligt dies, indem man bei geöffnetem Hahn *h* die Messröhre *A* aus der Niveauflasche *B* füllt, dann *h* schliesst und, um z. B. *C'* zu füllen, *h'* öffnet, *B* senkt, und die Messröhre so lange ablaufen lässt, bis die Absorptionsflüssigkeit bis zur Marke gestiegen ist, worauf Hahn *h* geschlossen wird. Bleiben die Hähne *h'*, *h''* und *h'''*, welche, wie auch *h*, mit Vaseline behufs leichter Beweglichkeit sorgfältig eingefettet sind, geschlossen, so muss die Flüssigkeit in *C'*, *C''* *C'''* unverändert stehen bleiben, falls die Verbindungen dicht sind. Ebenso darf auch, wenn noch *h* geschlossen und *B* gesenkt wird, der Wasserspiegel von *A* nur um ein Geringes fallen und muss, bei vollkommener Dichtigkeit des Apparates, dann constant stehen bleiben. Um die Absorptionsflüssigkeiten vor dem Einflusse der Luft zu schützen, verschliesst man die Ausgangsenden der Absorptionsröhren mit kleinen Ballons aus Kautschukmembran. Der ganze Apparat befindet sich in einem transportablen Kasten, welcher innen noch Raum zum festen Aufstellen der Niveauflasche hat und durch Schieber vorn und hinten abgesperrt werden kann.

Die Handhabung des Apparates ist eine sehr einfache. Man füllt zunächst die Messröhre *A* bis zur oberen Marke mit Wasser, indem man *h* öffnet, die Niveauflasche *B* hebt und den Quetschhahn an dem Verbindungsgummischlauch zwischen *A* und *B* öffnet, verbindet hierauf das Ausgangsende *i* der Capillare *r* mit dem Saugrohre, welches sich an der Entnahmestelle der zu untersuchenden Gase befindet. Die in der Saugleitung noch befindliche Luft entfernt man nach passender Stellung

von *h* durch Auspumpen mit einer Kautschukpumpe, welche an dem nach unten gerichteten Ausgangsende des Dreiweghahns *h* angebracht ist. Man stellt dann durch Drehung von *h* um 90° die Verbindung zwischen der Saugleitung und *A* her, senkt die Niveauflasche *B*, lässt das Wasser in *A* soweit ablaufen, bis sein Spiegel sich etwas unter der Nullmarke befindet und sperrt *A* durch Drehung von *h* von der Saugleitung und Kautschukpumpe ab. Statt der Kautschukpumpe kann man auch einen Aspirator verwenden oder auch *A* so häufig durch Ansaugen mit Gas füllen und dieses durch Hochstellen von *B* nach geeigneter Drehung von *h* durch das nach unten gerichtete Ausgangsende von *h* so oft ins Freie entleeren, bis keine Luft mehr in der Saugleitung vorhanden ist. Nach dem Ansaugen der Gasprobe bringt man das Volumen derselben auf genau 100 ccm. Man stellt die Niveauflasche hoch und öffnet den Quetschhahn, so dass das Wasser etwas über die Nullmarke steigt, senkt dann die Niveauflasche wieder und lässt durch vorsichtiges Oeffnen von *k* das Wasser bis zur Nullmarke zurückfliessen. Da das Gas in der Messröhre sich unter einem etwas grösseren Drucke als dem der Atmosphäre befindet, so beseitigt man diesen Ueberdruck durch momentanes Oeffnen von *h* und hat dann genau 100 ccm Gas unter atmosphärischem Drucke abgesperrt.

Man absorbirt nun zunächst das Kohlendioxyd, indem man *h'* öffnet und durch Heben von *B* das Gas nach *C'* übertreten lässt. Um die Absorption zu beschleunigen, schickt man durch abwechselndes Heben und Senken von *B* das Gas mehrere Male zwischen *C'* und *A* hin und her. Ist die Absorption vollendet, was meistens nach dreimaligem Wechsel des Gases der Fall ist, so saugt man die Flüssigkeit in *C'* bis zur Marke am Halse empor und schliesst *h'*. Man hält jetzt die Niveauflasche in solcher Höhe, dass ihr Wasserspiegel mit dem in der Messröhre *A* in gleicher Höhe liegt, nachdem man natürlich den Quetschhahn *k* geöffnet hat und liest die Volumenabnahme ab. Durch nochmaliges Hinübersenden des Gases nach *C* überzeugt man sich, ob die Absorption vollständig war. Sollte beim Zurückführen des Gases nach *A* durch Unvorsichtigkeit etwas Kalilauge in die Capillarröhre gedrungen sein, so hebt man schnell die Niveauflasche so lange, bis das Wasser aus der Messröhre nach *C'* hinüberfliesst und das Capillarrohr wieder ausgespült ist und arbeitet dann ruhig weiter. Ist dagegen das Reagens bis in die Messröhre geflossen, so muss in diese und in die Niveauflasche nach sorgfältigem Ausspülen neues Wasser gegeben werden. — Ebenso wie das Kohlendioxyd absorbirt man der Reihe nach Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die Volumenabnahmen ergeben jedesmal in Procenten den Gehalt der Gasprobe an CO_2, O und CO.

Der Orsatapparat ist besonders zur Analyse der Rauchgase geeignet, in denen nur Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff vorkommen. Wird dem Brennmaterial oder den Heizgasen zu wenig Verbrennungsluft zugeführt, so sind auch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan zugegen.

Die beiden letzten Gase (besonders Methan) kommen in der Regel aber in so geringer Menge vor, dass sie vernachlässigt werden können. Sollen dieselben jedoch bestimmt werden, so ist das Verfahren dasselbe wie bei den Generatorgasen, welche grössere Mengen Wasserstoff, aber sehr wenig Methan enthalten.

Apparat Orsat-Lunge. Die Bestimmung des Wasserstoffs gestattet der Apparat von Orsat-Lunge (Fig. 24), welcher sich bequem und leicht handhaben und gut transportiren lässt. Derselbe stimmt im Princip und seinen hauptsächlichsten Theilen mit dem ursprünglichen

Fig. 24.

Orsatapparate überein, er enthält nur noch eine Vorrichtung zur Verbrennung des Wasserstoffs mit Hülfe von Luft und erwärmtem Palladiumasbest. Zu dem Zwecke ist an der Capillar- oder Hahnröhre *r* noch ein einfacher Durchgangshahn *h''''* angebracht, an welchen eine zweimal rechtwinkelig gebogene Capillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungscapillare *f*, welche ein nach Winkler bereitetes Schnürchen von Palladiumasbest enthält, steht mit der vorher erwähnten Capillare und dem Uförmigen Gefässe *C''''* durch kurze Stückchen dicken Kautschukschlauchs in Verbindung. *C''''* hat dieselbe Grösse wie die Absorptionsgefässe und ist bis zu einer

am capillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. Die Verbrennungscapillare kann durch das Spirituslämpchen *g* aus Messing erwärmt werden. Letzteres steckt mit seinem dünnen Stiele in einer federnden Hülse, welche mit dem Drahte *d* hin und her bewegt werden kann. Das Ausgangsende der Hahnröhre *r* führt bei diesem Apparate, wie durch die punktirte Zeichnung angedeutet ist, zu einem U-Röhrchen, welches zur Zurückhaltung von Flugasche und Russ in den Gasen mit Glaswolle gefüllt ist. Zum Schutze gegen Zerbrechen steckt das Röhrchen mit seinen Verbindungen in einer Holzfassung, es hat seinen Ausgang bei *i*.

Die Ansaugung, Messung und Absorptionsweise von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd ist dieselbe wie bei dem Orsatapparate. Zur Bestimmung des Wasserstoffs saugt man zu dem in der Bürette *A* verbliebenen Gasrest, durch Senken der Niveauflasche *B*, so viel Luft, dass das Volumen in *A* nahezu 100 ccm beträgt. Bei der Analyse von gewöhnlichen Generatorgasen genügt der Sauerstoff in dem angesaugten Luftvolumen zur Verbrennung; bei sehr wasserstoffreichen Gasen muss man dagegen durch *h* Sauerstoffgas einführen, oder bei Anwendung von Luft, nach der ersten Verbrennung, wobei eine Verminderung des Gasvolumens eintritt, noch einmal Luft einsaugen und wieder verbrennen.

Nach Ablesung des aus Gas und Luft bestehenden Gasvolumens wird die Verbrennung des Wasserstoffs ausgeführt. Man zündet das Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungscapillare *f* mässig, so dass man für einen kurzen Augenblick den Finger auflegen kann, ohne denselben zu verbrennen. Man hebt dann die Niveauflasche etwas, so dass das Gas in *A* unter einem geringen Ueberdruck steht, öffnet Hahn h'''' und schickt durch weiteres Heben von *B*, oder besser durch sanftes Oeffnen des Quetschhahnes *k* nach Hochstellung von *B*, das gesammte Gas nach C''''. Durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff geräth der Faden aus Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen. Man lässt das Wasser in *A* bis zur oberen Marke steigen, saugt dann den verbliebenen Gasrest aus C'''' wieder nach *A* zurück und liest ab. Meistens genügt ein einmaliges Hin- und Herführen zur vollständigen Verbrennung, doch kann man zur Sicherheit die Operation noch einmal wiederholen und sehen, ob noch eine weitere Contraction eingetreten ist.

Da sich zur Absorption des Kohlenoxyds, um eine starke Verunreinigung des Sperrwassers in der Messröhre und Niveauflasche zu vermeiden, nur eine salzsaure oder schwach ammoniakalische Kupferchlorürlösung verwenden lässt, enthält das Gasvolumen, welches zur Bestimmung des Wasserstoffs verwandt wird (wie bereits bei der Darstellung der Kupferchlorürlösung erwähnt ist), in der Regel noch mehr oder weniger Kohlenoxyd, welches bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu CO_2 verbrannt wird. Letzteres muss durch Absorption in dem Kaligefäss *C'* zur Messung gebracht und nachher in Rechnung gezogen

werden. Ist die Menge des Kohlenoxyds in der ursprünglichen Gasprobe nur gering (2 bis 3 Volumprocent), so kann man besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen, und das Kohlenoxyd direct mit dem Wasserstoff verbrennen.

Die Berechnung der Analyse eines Generatorgases würde sich wie folgt gestalten: Nach Vornahme der drei Absorptionen in C', C'' und C''' stand der Wasserspiegel in der Messröhre A bei:

2,7,	es waren	also	gefunden	. . . .	2,7	Proc.	Kohlendioxyd,
2,7	„	„	„	. . . .	0,0	„	Sauerstoff,
30,8	„	„	„	. . . .	28,1	„	Kohlenoxyd.

Nach dem Einsaugen der Luft zu dem in der Messröhre verbliebenen Gasreste stand das Niveau bei 0,6, so dass also 30,2 ccm Luft hinzugebracht wurden. Nach der Verbrennung wurde abgelesen 11,0, also Contraction = 11,0 − 0,6 = 10,4; nach der Absorption des Kohlendioxyds aus dem vor der Verbrennung noch vorhandenen Kohlenoxyd 12,0, also CO_2 = 12,0 − 11,0 = 1,0. Die Gesammtvolumenabnahme nach Absorption des Kohlendioxyds betrug daher 12,0 − 0,6 = 11,4.

Da nun sowohl 2 Vol. Wasserstoff wie 2 Vol. Kohlenoxyd je 1 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, so enthielten je 3, in Form von Wasser oder Kohlendioxyd verschwundene Volumen 2 Vol. Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Man erhält also durch Multiplication der Gesammtvolumenabnahme mit $^2/_3$ in diesem Falle $11{,}4 \times {}^2/_3 = 7{,}6$ Vol. oder Cubikcentimeter Wasserstoff + Kohlenoxyd. Das gefundene Kohlendioxyd entspricht einem ebenso grossen Volumen Kohlenoxyd; daher sind durch die Verbrennung gefunden worden: 7,6 − 1,0 = 6,6 Proc. Wasserstoff und 1,0 Proc. Kohlenoxyd. Die Zusammensetzung des Gases war also unter Berücksichtigung dieser Werthe:

	2,7	Proc.	Kohlendioxyd,
	0,0	„	Sauerstoff,
(28,1 + 1,0)	29,1	„	Kohlenoxyd,
	6,6	„	Wasserstoff; als Rest
	61,6	„	Stickstoff, incl. etwas Methan
	100,0	Proc.	

Bunte'sche Gasbürette. Bei derselben wird im Gegensatze zum Orsatapparate Absorption und Messung in demselben Gefässe vorgenommen; die Reagentien werden nach jeder Absorption durch Auswaschen mit Wasser aus der Bürette entfernt. Die Bürette A (Fig. 25, a. f. S.) welche oben eine Erweiterung von circa 40 ccm Inhalt besitzt, endigt daselbst in den Dreiweghahn a, versehen mit kurzem Gummischlauch und Quetschhahn, unten in den einfachen Hahn b und fasst ca. 110 ccm. Dieselbe ist, mit Auslassung von Theilstrichen auf der Erweiterung, mit einer Theilung in 0,2 ccm versehen und zwar befindet sich der Theilstrich 100 direct unter dem Schlüssel von a, der Theilstrich 0 ein Stück oberhalb b; die Theilung erstreckt sich noch 10 ccm über den Nullpunkt hinaus bis fast zu b. Das Hahngehäuse von a trägt einen Trichteraufsatz mit Marke. Die Messröhre A wird meistens mit einem Wassermantel umgeben zum Schutze gegen äussere Temperaturschwankungen und wird von einem eisernen Stative mit Hülfe einer leicht zu öffnenden Klammer getragen. Das Gas steht bei der Messung stets

unter dem Drucke der atmosphärischen Luft und einer bis zur Marke im Trichteraufsatze *t* stehenden Wassersäule, welche durch den passend gestellten Dreiweghahn *a* auf das in *A* befindliche Gas wirkt. Der Zugang von *A* und *t* zu Hahn *a* ist nämlich capillar verengt; befindet sich daher in *A* comprimirtes Gas, so kann dasselbe beim Oeffnen des Hahnes *a* so lange entweichen, bis das zurückbleibende Gas dem Drucke der Atmosphäre und der Wassersäule in *t* das Gleichgewicht hält, ohne dass aus *t* Wasser nach *A* zu gelangen vermag.

Die Handhabung der Bürette ist folgende: Man füllt dieselbe zunächst mit Wasser, indem man das Ausgangsende bei *b* mit dem zur hochgestellten Wasserflasche *B* führenden Gummischlauche verbindet und so lange Wasser einfliessen lässt, bis dasselbe durch *a* ausfliesst und nach Drehung des letzteren in den Trichteraufsatz bis zur Marke tritt. Es wird hierauf *b* geschlossen und der Gummischlauch von *b* entfernt. Verbindet man jetzt den durch seine Längsbohrung mit *A* communicirenden Hahn *a* mit der zur Entnahmestelle des Gases führenden Saugleitung, welche schon vorher mit Gas gefüllt sein muss, und öffnet Hahn *b*, so fliesst das Wasser aus der Bürette ab und diese füllt sich mit Gas. Ist die Füllung bis ungefähr 5 ccm über den Nullpunkt hinaus eingetreten, so schliesst man *b* und den Quetschhahn bei *a*. Zur Einstellung des Gasvolumens auf den Nullpunkt (oder auf 100 ccm) bedient man sich der Saug- und Druckflasche *C*, welche theilweise mit Wasser gefüllt und deren Einrichtung ohne nähere Beschreibung aus der Figur verständlich ist. Man bläst in dieselbe durch den einen Gummischlauch hinein, bis das Wasser aus dem anderen Schlauche ausfliesst und streift diesen über die Bürettenspitze bei *b*, unter fortwährendem Ausfliessen des Wassers zur Fernhaltung von Luftblasen. Nach Anbringung der Druckflasche öffnet man den Hahn *b* und bläst so lange, bis das Wasser in der Bürette etwas über den Nullpunkt gestiegen ist, schliesst darauf *b* und entfernt die Druckflasche. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *b* kann man das Wasser genau bis zur Nullmarke abfliessen lassen. Das Gas in der Bürette steht nun noch unter einem Ueberdrucke, welchen man beseitigt, indem man durch Drehung von *a A* mit dem bis zur Marke gefüllten Trichter *t* in Verbindung setzt. — Die Füllung der Bürette kann auch mit Hülfe eines Aspirators geschehen, welchen man

Fig. 25.

mit der Ausgangsspitze bei *b* verbindet, und so lange wirken lässt, bis sämmtliche Luft entfernt ist; darauf schliesst man *b* und *a* und verfährt behufs Einstellung wie vorhin.

Die Absorptionen der einzelzen Gasbestandtheile werden vorgenommen, indem man statt des in der Bürette befindlichen Wassers die geeigneten Absorptionsmittel hineinbringt. Mit Hülfe der Flasche *C* saugt man, nach Schliessung von *a* und Oeffnung von *b*, das Wasser bis fast zum Hahne *b* ab und schliesst diesen. Nach Entfernung von *C* taucht man die Bürettenspitze in ein Porcellannäpfchen, welches das erforderliche Absorptionsmittel enthält. Oeffnet man *b*, so dringt ein dem abgesaugten Wasser entsprechendes Volumen desselben in die Bürette. Man schliesst *b*, ergreift die Bürette an dem Trichteraufsatz, dessen Oeffnung man mit dem Ballen der Hand absperrt, löst die Klammer und bewegt die horizontal gehaltene Bürette unter Schütteln in der Längsrichtung hin und her, um das Reagens in innige Berührung mit dem Gase zu bringen. (Das Anfassen des calibrirten Theiles mit der Hand ist zu vermeiden, damit die Temperatur des Gasinhaltes sich nicht ändert.) Wenn die Absorption vollendet erscheint, taucht man die Spitze der Bürette nochmals in das Näpfchen mit dem Reagens, von welchem nach Oeffnung von *b* in Folge des verminderten Gasvolumens ein neuer Theil in die Bürette tritt. Nach kräftigem Umschütteln hat man letzteres nöthigenfalls noch einmal zu wiederholen. Ist die Absorption vollendet, so nimmt man die Ablesung vor, nachdem man vorher aus dem Trichteraufsatz Wasser in die Bürette hat fliessen lassen, wodurch neben der richtigen Druckeinstellung zugleich ein Abspülen der Wände bewirkt wird; das Wasser in *t* ist vor dem Ablesen wieder bis zur Marke aufzufüllen. Das Reagens kann man hierauf vollständig aus der Bürette entfernen, indem man Hahn *a* und *b* öffnet und aus *t* so lange Wasser durchfliessen lässt, bis dasselbe unten rein abläuft. Es empfiehlt sich, die Ablesung jetzt noch einmal vorzunehmen.

Die Reihenfolge der Gasbestimmungen ist dieselbe wie beim Orsatapparate. Man saugt daher nach Absorption des Kohlendioxyds einen Theil der in der Bürette verbliebenen Kalilauge ab, lässt eine wässerige Lösung von Pyrogallussäure zur Wegnahme des Sauerstoffs eintreten und verfährt wie eben beschrieben. Vor der Absorption des Kohlenoxyds muss die alkalische Flüssigkeit durch öfteres Waschen vollständig aus der Bürette entfernt werden. Die Absorption wird darauf in derselben Weise, wie vorher beschrieben, mittelst salzsaurer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Durch Anwendung dieser Lösung ist es bei der Bunte'schen Bürette möglich, das Kohlenoxyd bis auf zu vernachlässigende Spuren zu bestimmen. Nachdem der grösste Theil des Gases absorbirt ist, saugt man die Absorptionsflüssigkeit fast vollständig ab und entfernt die letzten Reste des Kohlenoxyds durch frische Chlorürlösung. Zum Auswaschen des letzteren Reagens bedient man sich zuerst eines Salzsäure enthaltenden Waschwassers, um die Ausscheidung von festem

Chlorür zu vermeiden. Auch schwere Kohlenwasserstoffe lassen sich mit der Bunte'schen Bürette vermittelst rauchender Schwefelsäure bestimmen; die Absorption muss jedoch vor der des Kohlenoxyds erfolgen; auch ist das Wasser in der Bürette vor dem Einfliessenlassen der rauchenden Schwefelsäure durch öfteres Ausspülen mit Schwefelsäure von allmälig steigender Concentration vollständig zu verdrängen.

Die Bestimmung des Wasserstoffs mittelst dieser Bürette ist dadurch ermöglicht, dass an dem eisernen Stative (Fig. 29) noch eine zweite Bürette (*D*) angebracht ist, welche durch den Dreiweghahn *a* mit *A* in Verbindung steht, nur in ihrem unteren Theile mit Graduirung versehen ist, oben in ein einfaches, rechtwinkelig umgebogenes capillares Rohr endigt und nur als Ueberfüllrohr dient. Man saugt zu dem in der Bürette *A* verbliebenen Gasreste durch *a* die zur Verbrennung nöthige Luft ein, schliesst *a* wieder und liest ab; schaltet dann zwischen *A* und die vorher bis zu einer Marke am Capillarrohr mit Wasser gefüllte Bürette *D* vermittelst kurzer Gummischläuche ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, welches eine Spirale aus Palladiumdraht enthält, öffnet den Hahn *a* und führt durch aus *B* in *A* einfliessendes Wasser den Gasinhalt langsam nach *D* herüber, indem man gleichzeitig die Palladiumspirale durch die Flamme eines untergesetzten Bunsenbrenners erhitzt. Nach erfolgter Verbrennung treibt man das Gas wieder nach *A* über, indem man aus *B* in *D* Wasser eindringen und aus *A* durch *b* ablaufen lässt und zwar so lange, bis das Wasser in *D* wieder bis zu der am Capillarrohr von *D* angebrachten Marke steht. Nachdem das Gas sich hinreichend abgekühlt hat, liest man das Volumen ab.

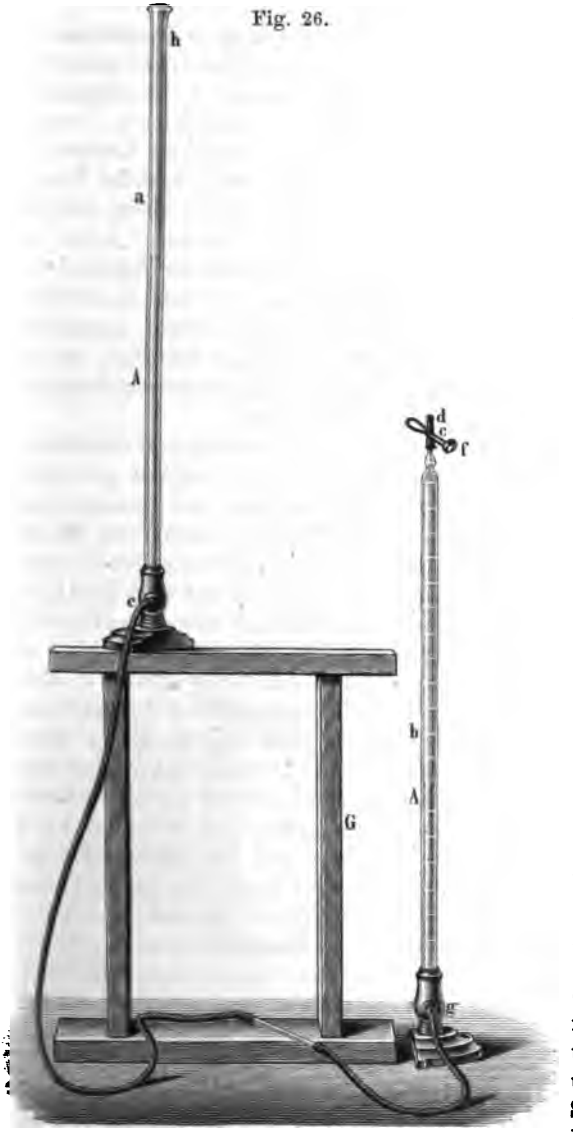
Die Berechnung der Analyse erfolgt in derselben Weise, wie oben bei dem Apparate von Orsat-Lunge angegeben ist.

Die Bunte'sche Bürette hat nach ihrem Aufkommen eine ziemlich ausgedehnte Verbreitung gefunden, weil dieselbe zuerst die Bestimmung des Wasserstoffs in der technischen Gasanalyse auf eine leichte Weise ermöglichte und gegenüber den bestehenden Apparaten die Bestimmung vieler Gasbestandtheile gestattete. Ausserdem liess sich dieselbe in ein Etui von geringer Grösse einschliessen und leicht transportiren. Ref. muss allerdings gestehen, dass ihm der Apparat von Orsat oder Orsat-Lunge eben so leicht transportabel erscheint, da dieser die Mitnahme von einzelnen Flaschen für Reagentien und Stativen ausschliesst. Ein grosser Uebelstand bei der Bunte'schen Bürette ist aber der grosse Verbrauch von Absorptionsflüssigkeiten und das lästige und häufig sehr unangenehme Auswaschen der Bürette; ferner wird der Hahn *b*, welcher mit ätzenden Flüssigkeiten in Berührung kommt, nach längerem Gebrauche undicht und klemmt sich häufig fest. Ref. zieht daher den Apparat von Orsat oder Orsat-Lunge vor, welcher für die meisten Zwecke der Rauch- und Generatorgasanalyse ausreicht und dessen Handhabung ihm leichter und auch reinlicher erscheint als die der Bunte'schen Bürette.

Hempel's Apparate. Die vollständigsten und wohl auch die genauesten Untersuchungen in der technischen Gasanalyse können mit Hülfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt werden. Dieselben gestatten nicht nur Absorptionen, sondern auch Verbrennungen zur Be-

stimmung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Letztere werden entweder vermittelst Palladiumasbest nach Winkler oder durch Explosion ausgeführt. Das Wesentliche der Hempel'schen Apparate besteht darin, dass Messungen und Absorptionen oder sonstige Operationen zur Bestimmung von Gasbestandtheilen von einander getrennt in besonderen Apparaten vorgenommen werden. Zu ersterem Zwecke dienen die Gasbüretten und zu letzterem die Gaspipetten.

Fig. 26.



Die Hempel'sche Gasbürette (Fig. 26) besteht aus zwei Theilen, der Messröhre *b* und der Niveauröhre *a*. Erstere besitzt durchgehend gleiche Weite und endigt oben in ein capillares Röhrchen, das ungefähr $^1/_2$ bis 1 m weit und 3 cm lang ist; unten verjüngt sich dieselbe in ein seitwärts gebogenes Ende, welches in einem auf einem Eisenfusse befestigten, durchbohrten Holzstiele *g* steckt und aus diesem ein Stück hervorragt. Die Messröhre *b* ist von der Capillare bis etwas über dem Holzfusse in 0,2 ccm getheilt. Die ganze Graduirung umfasst 100 ccm. Das aus *g* hervorragende Ende ist durch einen circa 120 cm langen Gummischlauch, der in der Mitte

zweckmässig ein kurzes Stück Glasrohr eingeschaltet enthält, mit der Niveauröhre *a* verbunden, welche unten ähnlich in einem Fusse befestigt ist, oben bei *h* sich trichterförmig erweitert, um ein leichtes Eingiessen der Absperrflüssigkeit (Wasser) zu gestatten. Auf das Capillarrohr *c* der Messröhre wird ein kurzes Stück von engem, weichem und dickwandigem Kautschukschlauch gesteckt und mittelst Drahtligatur befestigt. Durch einen starken Mohr'schen Quetschhahn *f* kann die Messröhre dicht hinter der Capillare geschlossen werden. In dem Kautschukrohr *d* wird ein Uförmig gestaltetes gläsernes Capillarrohr befestigt, um die Verbindung mit den einzelnen Gaspipetten zu ermöglichen.

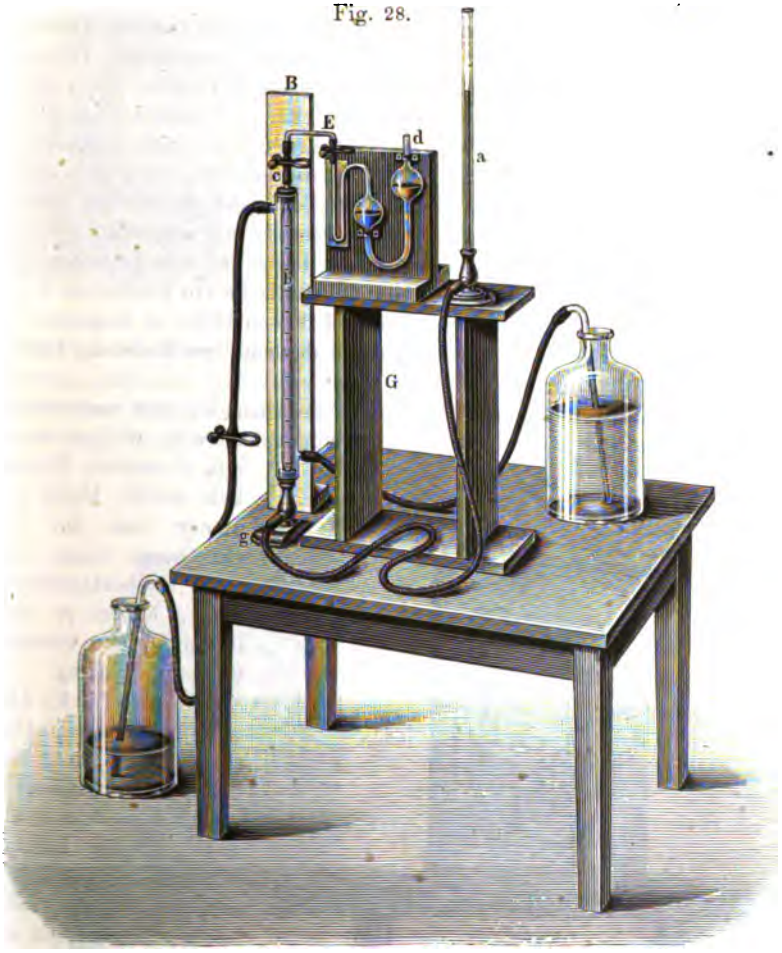
Fig. 27.

Da bei dieser einfachen Gasbürette Wasser als Absperrflüssigkeit gebraucht wird, so ist dieselbe nicht geeignet zur Analyse von Gasen, welche von Wasser leicht absorbirbare Bestandtheile enthalten. In solchem Falle wird die abgeänderte Winkler'sche Gasbürette gebraucht (Fig. 27). Die Messröhre *b* ist unten durch den Dreiweghahn *c*, oben durch den einfachen Hahn *d* geschlossen, welcher zu dem Capillarrohr *e* führt. An Stelle des Hahnes *d* kann man auch den Quetschhahnverschluss der einfachen Gasbürette anwenden. Messröhre *b* und Niveaurohr *a* sind ähnlich wie bei der vorhin beschriebenen Bürette in Füssen befestigt und durch Gummischlauch verbunden; der Raum zwischen den beiden Hähnen *c* und *d* ist in genau 100 Theile, annähernd Cubikcentimeter, getheilt, mit Unterabtheilungen von Fünftheilen.

Vor dem Gebrauche muss die Winkler'sche Bürette vollkommen getrocknet werden, indem man sie mit Alkohol und Aether ausspült und dann einen trockenen Luftstrom hindurchleitet. Um die Gasprobe einzufüllen, verbindet man *e* durch Gummischlauch oder Glasröhren mit der Entnahmestelle der Gase und die Längsbohrung des Dreiweghahns *c*, welche mit dem

Inneren von *b* communicirt, mit einem Aspirator oder einer Kautschukpumpe, saugt so lange Gas hindurch, bis alle Luft verdrängt ist und schliesst zuerst Hahn *c*, dann *d*. — Man füllt hierauf, um das Gas in die Pipetten überführen zu können, das Niveaurohr *a* und den Gummischlauch mit Wasser, bis dasselbe aus dem Hahne *c*, welcher jetzt durch seine Längsbohrung mit *a* communicirt, auszufliessen beginnt. Durch ein

Fig. 28.



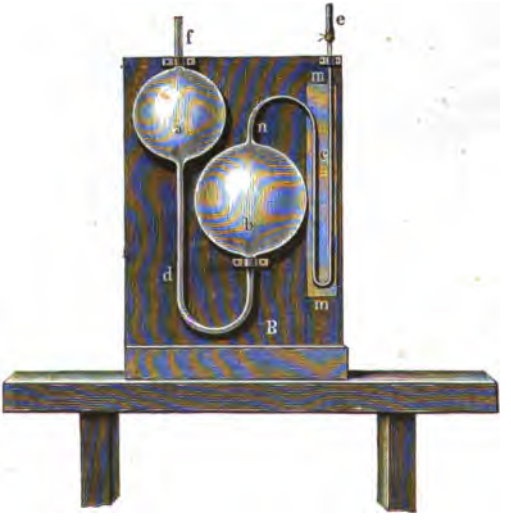
über *c* gestecktes kurzes Stück Gummischlauch mit Quetschhahn sperrt man den Wasserablauf ab.

Nach dem Vorschlage von Winkler umgiebt man das Messrohr *b* der einfachen Hempel'schen Gasbürette zweckmässig mit einem Wassermantel, um den Einfluss von Temperaturänderungen auf den Gasinhalt der Bürette möglichst auszuschliessen. Das dazu dienende weite Glas-

rohr ist durch Kautschukpfropfen mit dem Messrohre verbunden, und enthält oben und unten kleine Tubulaturen, die entweder zur Füllung mit und Entleerung von Wasser dienen und dann für gewöhnlich durch kleine Pfropfen verschlossen sind oder zum fortwährenden Durchfliessen von Wasser mit Gummischläuchen versehen sind. Ref. benutzt zu letzterem Zwecke zwei grosse Flaschen (Fig. 28, a. v. S.); in die höher stehende, mit Wasser gefüllte Flasche taucht ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr, welches durch einen Gummischlauch mit der unteren Tubulatur des Wassermantels verbunden ist, während von der oberen Tubulatur ein langer Gummischlauch in eine tiefer stehende Flasche führt. Nach dem Ansaugen wirkt dieser Schlauch als Heber und gestattet einen fortwährenden Durchfluss des Wassers, welcher durch einen Quetschhahn regulirt werden hann; ist die obere Flasche beinahe leer, so wird sie mit der unteren vertauscht. Damit die Scala der Messröhre deutlich abgelesen werden kann, ist hinter derselben ein mit weissem Papier beklebtes Brett *B* aufgestellt, welches durch das auffallende Tageslicht hell erleuchtet ist. Ferner steht auf dem Arbeitstische ein Bänkchen *G*, auf welches die Pipetten gestellt werden und dessen Höhe so bemessen ist, dass die Eingangsöffnung der Pipette und das capillare Ende der Bürette in gleicher Höhe liegen.

Die Pipetten, deren man so viele haben muss, als man verschiedene Absorptionen oder sonstige Operationen vornehmen will, da jede immer mit derselben Flüssigkeit gefüllt bleibt und immer nur zur Bestimmung eines einzigen Gasbestandtheiles dient, haben je nach ihrem Zwecke verschiedene Einrichtung.

Fig. 29.



Die einfache Absorptionspipette (Fig. 29) besteht aus den beiden Glaskugeln *a* und *b*, welche durch das gebogene Rohr *d* mit einander verbunden und zum Schutze gegen leichtes Zerbrechen an einem Holzstativ befestigt sind. Von der Kugel *b* zweigt sich die Capillare *c* ab, hinter welcher, in das Stativ eingelassen, sich eine Milchglasplatte befindet, um die Bewegung eines Flüssigkeitsfadens in der Capillare gut beobachten zu können. Das Ausgangsrohr *f* der

Kugel *a* und die Capillare *c* ragen ein Stück über die Holzfassung hinaus; über das hervorragende Ende der Capillare ist ein kurzes Stück Gummischlauch geschoben, welches mittelst einer Drahtligatur befestigt ist. Diese einfachen Pipetten dienen zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten, welche sich nicht sehr leicht durch den Einfluss der Luft verändern, wie Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure u. s. w. Das Reagens wird durch Eingiessen in *f* in die Pipette gebracht und füllt die Kugel *b* vollständig aus, *a* nur zu sehr geringem Theile und die Capillare *c* ungefähr bis *m*. Wenn die Pipette nicht gebraucht wird, schliesst man *f* durch einen Kork und *e* durch einen kleinen Glasstab, welcher beim Gebrauche durch einen Quetschhahn ersetzt wird. An dem Holzstativ bringt man zweckmässig eine Etikette an, welche den Inhalt der Pipette bezeichnet. Das Gas wird in diese Pipetten übergeführt, mit dem Reagens durch Schütteln in innige Berührung gebracht und von dem betreffenden Gasbestandtheile befreit.

Fig. 30.

Für den Gebrauch von zähflüssigen Reagentien, besonders von rauchender Schwefelsäure, hat Hempel der Pipette eine etwas abgeänderte Gestalt gegeben (Fig. 30), durch welche das Schütteln vermieden werden soll. Ueber der Kugel *b* ist noch eine kleinere Kugel *g* angebracht, welche mit kleineren Brocken von schwer schmelzbarem Kaliglase beschickt ist. Füllt man das Gas in diese Pipette über, so streicht es durch die Glasbrocken hindurch und kommt mit einer sehr grossen Fläche in Berührung, welche mit der nöthigen Menge wirksamer Flüssigkeit bedeckt ist. Ein ein- oder höchstens zweimaliges Hin- und Herführen des Gases durch *g* genügt zur vollkommenen Absorption.

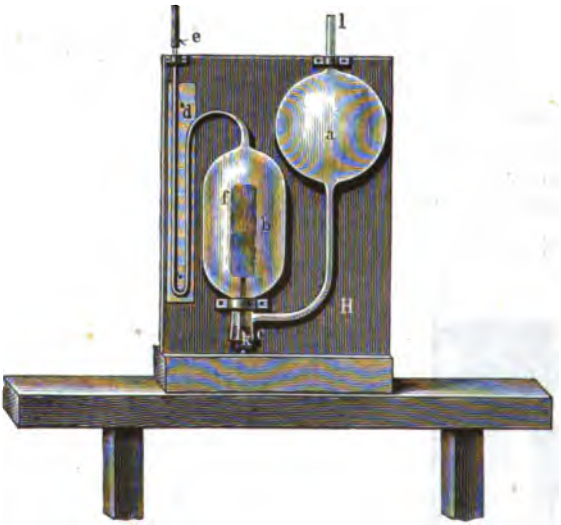
Fig. 31.

Die tubulirte einfache Absorptionspipette unterscheidet sich nur wenig von der zuerst beschriebenen (Fig. 31). An Stelle der

Kugel *b* ist ein cylindrischer Theil b_1 vorhanden, welcher durch den halsförmigen Ansatz *i* und die Durchbohrung *l* der Holzfassung mit festen Körpern, z. B. Phosphor, gefüllt werden kann. Der Hals *i* wird durch einen mit Drahtligatur versehenen Kork- oder Gummistopfen geschlossen. Diese Pipette wird auch häufig als Kalipipette verwandt. Man füllt den cylindrischen Theil *b'* vollständig mit kleinen Röllchen von Eisendrahtnetz aus und bringt durch das Ausgangsrohr von a_1 die Kalilauge hinein. Will man aus einem Gase dann die Kohlensäure absorbiren, so genügt in Folge der grossen mit Kalilauge benetzten Oberfläche der Drahtrollen ein einmaliges Hin- und Herschicken des Gases zur vollkommenen Absorption.

W. Hempel hat die tubulirte einfache Absorptionspipette auf eine sehr sinnreiche Weise für die Entwickelung und Aufbewahrung von Gasen (Wasserstoff) geeignet gemacht. Die Wasserstoffpipette (Fig. 32) hat die Einrichtung der tubulirten Pipette mit dem Unterschiede, dass *a* mehr Cubikinhalt hat als *b*. Ausserdem wird der Ansatz *k* durch einen Gummistopfen geschlossen, welcher eine Durchbohrung hat. Durch diese geht ein sich nach oben verjüngender Glasstab hindurch, auf welchen man ein cylindrisches mit Längsdurchbohrung versehenes Stück reines Zink gesteckt hat. Man giesst in die bei *e* durch einen Glasstab verschlossene Pipette durch *l* verdünnte Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 + 3 Theile Wasser), so dass die Kugel *a* beinahe vollständig durch dieselbe angefüllt wird. Oeffnet man den Verschluss bei *e*, so dringt die Schwefelsäure zum Zink und es wird reines Wasserstoffgas entwickelt. Man lässt die Entwickelung so lange fortschreiten, bis alle Luft aus *b* verdrängt ist und befördert diese Verdrängung, indem man durch Saugen bei *e* mehrmals den Gasinhalt fast vollständig entfernt. Schliesst man dann *e*, so wird die Säure durch das sich entwickelnde Gas nach *a* zurückgedrängt und die Entwickelung hört auf, sobald das Zink nicht mehr von der Schwefelsäure bedeckt ist.

Fig. 32.

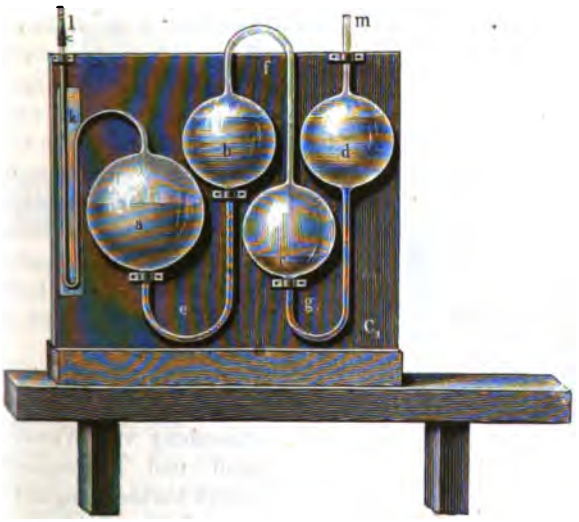


Von dem in der Pipette angesammelten Vorrath von Wasserstoff kann man von *e* aus durch gläserne Capillarröhren die zum Gebrauch nöthige Menge in die betreffenden Apparate überführen.

Unter Anwendung geeigneter anderer Reagentien lässt sich eine solche Pipette auch zur Entwickelung anderer Gase, z. B. Kohlendioxyd, Stickoxyd u. s. w. verwenden. Ref. gebraucht dieselbe auch als Knallgaspipette. Der cylindrische Ansatz *k* ist unten zugeschmolzen und in seinen seitlichen Wandungen mit zwei eingeschmolzenen gegenüberstehenden Platindrähten versehen, welche im Inneren von *b* zwei von einander getrennte Platinbleche tragen. Aussen sind die Platindrähte auf dem Holzstative leitend mit zwei Klemmen verbunden, in welche die Poldrähte einer Bunsen'schen Tauchbatterie eingespannt werden können. Füllt man *b* vollständig bis in die Capillare hinein, *a* zum geringen Theile mit verdünnter Schwefelsäure und setzt die Tauchbatterie in Thätigkeit, so wird reines Knallgas entwickelt.

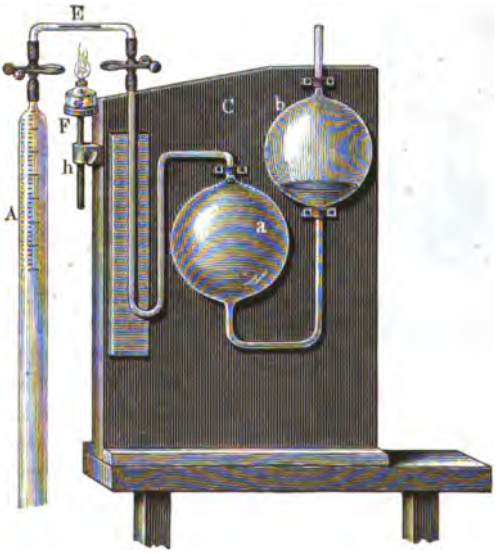
Die zusammengesetzte Absorptionspipette (Fig. 33) besteht aus den zwei Kugelpaaren *ab* und *cd*, welche durch gebogene Röhren mit einander verbunden und an einem passenden Holzstative befetsigt sind. Das Kugelpaar *ab*, welches mit dem gebogenen Capillarrohr *k* versehen ist, dient zur Aufnahme des Reagens, während *cd* theilweise mit Wasser angefüllt ist, welches als hydraulischer Verschluss wirkt und das in *ab* enthaltene Absorptionsmittel gegen Einfluss der atmosphärischen Luft schützt. Diese Pipetten werden hauptsächlich verwendet zur Aufbewahrung der Lösungen von alkalischer Pyrogallussäure und von Kupferchlorür. Man kann dieselben auch in tubulirte verwandeln, indem man der Kugel *a* eine cylindrische Gestalt giebt und mit Tubus versieht, ähnlich wie bei der einfachen tubulirten Pipette. — Die Füllung geschieht von dem Capillarrohr *k* aus, auf welches man vermittelst eines Gummischlauches ein etwa 1 m langes Glasrohr mit Trichter stellt und in diesen das Reagens eingiesst. Vorher hat man

Fig. 33.



das gebogene Rohr *g* und Kugel *c* theilweise durch Eingiessen von *m* aus mit Wasser gefüllt. Zweckmässig kann man auch erst durch die Pipette so lange von dem zu untersuchenden Gase hindurchleiten, bis die Luft verdrängt ist, damit das Absorptionsmittel gleich mit den schwach oder mechanisch absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt ist. Man füllt so lange Reagens in *a* ein, bis etwa 100 ccm eingeflossen sind; durch vorsichtiges Einblasen bei *m* treibt man das noch in *a* befindliche Gas durch das Trichterrohr so weit wie möglich aus und fährt mit dem Einfüllen fort. Ist die nöthige Menge eingebracht, so dass *a* von derselben ganz und *b* nur sehr wenig ausgefüllt werden würde, so nimmt man das Trichterrohr weg, bläst bei *m* in die Pipette, bis die in *a* noch vorhandenen Gasblasen entfernt sind und das Reagens in die Capillare eingetreten ist und schliesst bei *l* durch einen Glasstab oder Quetschhahn. Leichter noch kann man das Füllen auch durch einen Aspirator oder eine Saugpumpe bewirken, welche bei *m* wirkt. Man verbindet die Capillare durch einen etwas längeren dünnen Gummischlauch mit einem Glasrohr, welches in das Reagens taucht, und hält die Pipette so lange umgekehrt (so dass also die Capillare nach unten gerichtet ist), bis die Flüssigkeit eben in das gebogene Rohr *e* getreten ist und kehrt dann die Pipette schnell um. Man lässt die Saugpumpe noch kurze Zeit wirken, bis etwas Reagens in die Kugel *b* gekommen ist und schliesst die Pipette bei *l* ab. Die Wassermenge in *c* und *d* ist so gross zu wählen, dass beim Gebrauche der Pipette von *m* her keine Luft in die Kugel *c* und *b* gelangen kann.

Fig. 34.

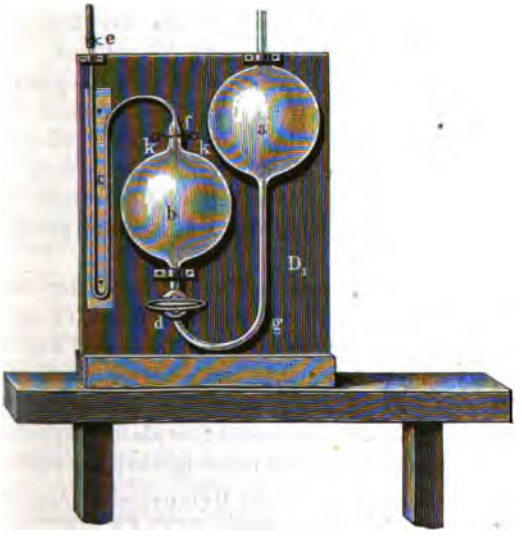


Die Verbrennungspipette zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Verbrennung mittelst Luft oder Sauerstoff und Palladiumasbest (nach Cl. Winkler), Fig. 34, besteht aus einer einfachen, mit Wasser gefüllten Absorptionspipette *C*. Die Verbrennungscapillare *E*, welche die Messröhre *A* mit der Pipette verbindet, kann durch eine an dem Holzstativ mittelst Klemmer (*h*) befestigte, verstellbare Spirituslampe (*F*) erwärmt werden. Das zu untersuchende Gas mit dem nöthigen Zusatz von Luft ist in der

Messröhre enthalten und wird durch Heben des Niveaurohrs aus der Bürette durch die erhitzte Capillare in die Pipette übergeführt. Das Wasser in *A* darf nur bis zum Beginn des capillaren Ausgangsrohres von *A* steigen, damit nicht Wassertröpfchen in die Verbrennungscapillare gelangen; dann ist zu beachten, dass man bei Beginn des Ueberführens nach *C* das Niveaurohr erst so weit senkt, bis sein Wasserspiegel etwas höher als der in *A* steht. Die Ueberführung des Gases aus *A* nach *C* und umgekehrt muss so oft geschehen, wie noch Volumabnahme eintritt.

Die Explosionspipette (Fig. 35) ist der einfachen Absorptionspipette ähnlich. Die Kugel *b* enthält jedoch in dem Halse *f*, welcher in die Capillare *c* übergeht, zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche sich im Inneren der Kugel gegenüber stehen und aussen mittelst zwei Oesen *k* auf dem Holzstative befestigt sind. Ausserdem ist das gebogene Verbindungsrohr *g* der beiden Kugeln *a* und *b* mit einfachem Durchgangshahn *d* versehen. Auf dem Ausgangsende *e* der Capillare *c* wird mittelst einer Drahtligatur ein Stück dickwandigen Kautschukschlauches angebracht; die Pipette wird mit reinem Wasser gefüllt. Hat man in dieselbe vermittelst einer Verbindungscapillare aus der Messröhre der Hempel'schen Bürette das zu entzündende Gasgemisch übergeführt (bei welchem in Betreff des Verhältnisses der brennbaren Gase zu den nicht verbrennlichen die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beachten sind), so schliesst man *e* durch einen starken Quetschhahn, ferner den Hahn *d*, schüttelt um, verbindet die Oesen *k* mit den Poldrähten eines kleinen Inductionsapparates und setzt letzteren in Thätigkeit, worauf die Explosion ohne Gefahr für den durch den Quetschhahn und Hahn *d* geschlossenen Apparat erfolgt. Nach der Explosion öffnet man den Hahn *d* und führt den Gasrest in die betreffenden Apparate zur Messung oder Absorption über.

Fig. 35.



Neuerdings verwendet Hempel statt der mit Wasser gefüllten Explosionspipette eine solche mit Quecksilberfüllung, um die durch den starken Druck bei der Explosion eintretende Absorption des Kohlen-

dioxyds zu vermeiden. Dieselbe unterscheidet sich dadurch von der vorigen, dass das Verbindungsrohr *g* in der Biegung durchschnitten ist; die beiden Kugeln *a* und *b* sind auf getrennten Stativen befestigt und durch einen 40 cm langen starkwandigen Gummischlauch mit einander verbunden. Die Ueberführung des Gases von der Bürette zur Pipette und umgekehrt geschieht durch Senken oder Heben der Kugel *a*.

Die Explosionspipette wird hauptsächlich zur Bestimmung des Methans gebraucht. Seite 104 ist bereits angegeben worden, wie man aus der Gesammtcontraction *C* des Gases, erfolgt durch die Verbrennung und die Absorption des Kohlendioxyds, den Gehalt an Methan berechnet, vorausgesetzt, dass Methan das einzige noch vorhandene brennbare Gas war ($CH_4 = {}^1/_3\,C$). — Enthält das zu untersuchende Gas nicht genug Methan, um nach Zusatz von Luft oder Sauerstoff für sich explodirbar zu sein, so muss man noch Knallgas aus der Knallgaspipette oder Wasserstoff aus der Wasserstoffpipette hinzufügen. Bei Zusätz der letzteren muss natürlich so viel Sauerstoff in dem Gasgemisch vorhanden sein, dass auch der zugesetzte Wasserstoff vollkommen verbrennt. Von der nach der Explosion und Absorption des Kohlendioxyds erhaltenen Gesammtcontraction muss dann die durch die Verbrennung des zugesetzten, gemessenen Wasserstoffs für sich erhaltene Contraction abgezogen werden, bevor man zur Berechnung des Methans auf gewöhnlichem Wege schreiten kann.

Ref. zieht die Bestimmung des Methans im Rauch-, Generator- oder Leuchtgas durch Explosion nach Hempel der von Cl. Winkler angebenen Methode [1]), Verbrennung unter Anwendung von Luft und Kupferoxyd, vor. Letzteres Verfahren erscheint ihm complicirter wegen der Umrechnung der Gasvolumina, Anwendung eines Verbrennungsofens, Aspirators u. s. w., und ist auch weniger rasch ausführbar als die Explosion. Die Winkler'sche Methode soll daher hier nicht näher beschrieben werden.

Im Allgemeinen muss betreffs des Gebrauches der Hempel'schen Apparate bemerkt werden, dass man erst richtige Resultate erhält, wenn die Absorptionspipetten einige Male gebraucht sind, da dann die Absorptionsmittel mit den schwach chemisch oder mechanisch absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt sind. Ebenso thut man gut, das in der Bürette anzuwendende Sperrwasser vorher mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen. Da man bei Ablesungen an der Scala der Messröhre noch 0,05 ccm schätzen kann, so stimmen bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten die durch directe Absorption erhaltenen Zahlen bis auf 0,05 bis 0,1 Proc. überein, falls man mit constanter Wasserkühlung, wie oben beschrieben, arbeitet. Die bei der Verbrennung oder Explosion gefundenen Zahlen stimmen ebenfalls bis auf wenige Zehntelprocente genau, so dass im Grossen und Ganzen die technische Gasanalyse nach Hempel fast die Genauigkeit der Analyse über Quecksilber erreicht.

Anwendung der Hempel'schen Apparate auf die Analyse der Rauch- und Generatorgase (s. Fig. 28, S. 121). Man nimmt die Verbindungscapillare *E* aus dem Kautschukschlauche am Ausgangs-

[1]) Lehrbuch der technischen Gasanalyse, S. 93.

ende der Bürette *b* heraus, hebt die Niveauröhre *a* mit der rechten Hand hoch, während man mit der linken Hand den Quetschhahn *c* der Bürette so lange öffnet, bis das Wasser oben ausfliesst. Man verbindet jetzt den Kautschukschlauch am Ausgangsende von *b* mittelst eines Glasrohres mit der Entnahmestelle der Gasprobe, stellt das Niveaurohr *a* auf den Boden und lässt bei wiedergeöffnetem Quetschhahn *c* so lange Wasser aus der Messröhre *b* abfliessen, bis etwas mehr als 100 ccm Gas eingesaugt sind. Die Verbindungsleitung zwischen Bürette und Entnahmestelle muss selbstverständlich vorher mit dem zu untersuchenden Gase angefüllt sein. — Befindet sich die Gasprobe in einer der oben beschriebenen Sammelröhren, so taucht man diese in einen hohen mit Wasser gefüllten Cylinder, zieht aus dem unter Wasser befindlichen Kautschukschlauch den an dem einen Ende der Röhre befindlichen Glasstab heraus, während man über den Schlauch am anderen Ende unter theilweiser Herausziehung des Glasstabes einen Quetschhahn steckt. In den Kautschukschlauch auf der Messröhre *b* schiebt man ein kurzes Uförmig gebogenes Capillarrohr und führt dieses dann auch in den Kautschukschlauch am oberen Ende der Sammelröhre ein, den man nach Entfernung des Glasstabes vorher mit den Fingern zusammengepresst hat, um alle Luft aus ihm zu entfernen. Man schiebt hierauf den geöffneten Quetschhahn auf das gläserne Capillarrohr der Sammelröhre zurück und verfährt weiter wie vorhin.

Nachdem $1^1/_2$ bis 2 Minuten nach Einfüllung der Gasprobe verflossen sind (man warte nach Ausführung einer Operation so lange mit der Vornahme der Messung, damit das Wasser von den Wänden der Bürette ablaufen kann), comprimirt man das Gas in *b* etwas durch Heben des Niveaurohres, so dass das Wasser in *b* etwas über die Nullmarke steigt, klemmt dann den Verbindungsschlauch zwischen *b* und *a* dicht hinter dem aus dem Fusse hervorragenden Ende der Messröhre *b* durch Zusammendrücken mit zwei Fingern der linken Hand ab, senkt die Niveauröhre wieder und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Finger so viel Wasser abfliessen, dass der Wasserspiegel in *b* gerade mit der Nullmarke zusammenfällt. Oeffnet man hierauf den Quetschhahn der Messröhre einen Augenblick, so hat man genau 100 ccm Gas unter atmosphärischem Drucke abgesperrt, wovon man sich noch durch Gleichstellung des Flüssigkeitsniveaus in Messröhre *b* und Niveauröhre *a* überzeugen kann.

Man schreitet jetzt zur Absorption der einzelnen Gasbestandtheile und zwar zunächst des

Kohlendioxyds. Die durch einen Quetschhahn am Ausgangsende der Capillare verschlossene Kalipipette, bei welcher das Reagens ungefähr 4 bis 5 cm vom Quetschhahn entfernt in der Capillare steht, wird durch ein Uförmig gebogenes Capillarrohr mit der Messröhre verbunden. Beim Einstecken des U-Rohres in die Kautschukschläuche presst man diese vorher mit den Fingern zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen

und schiebt die Rohrenden bis dicht an die Quetschhähne heran, hebt hierauf das Niveaurohr hoch, öffnet zuerst den Quetschhahn der Bürette und dann der Pipette, lässt das Wasser in *b* so hoch steigen, bis es etwa in die Mitte der Verbindungscapillare gelangt ist und schliesst beide Quetschhähne. Man thut gut, während des Ueberfüllens zwei Finger der linken Hand wie vorhin an den Verbindungsschlauch zwischen Mess- und Niveaurohr zu legen und dort erst abzukneifen, sobald das Wasser hoch genug gestiegen ist und dann die Quetschhähne zu schliessen; die Operation lässt sich in dieser Weise sicherer ausführen. Nach Schluss der Quetschhähne zieht man die Verbindungscapillare aus dem Kautschukschlauch der Pipette heraus, nimmt letztere in die Hand und bringt durch gelindes drehendes Schwenken derselben (heftiges Durchschütteln ist zu vermeiden) das Gas mit dem Absorptionsmittel in innige Berührung. In den meisten Fällen sind auf das Durchschütteln 2 Minuten (bei Kupferchlorürlösung 3 bis 4 Minuten) zu verwenden. Nach vollendeter Absorption wird die Pipette wieder mit der Messröhre durch die Capillare *E* verbunden, das Niveaurohr auf den Boden gestellt und das Gas bei vorsichtigem Oeffnen der Quetschhähne nach der Messröhre zurückgesaugt. Man richtet dabei das Auge auf die Capillare der Pipette und schliesst deren Quetschhahn, wenn das Reagens bis zu seiner früheren Stellung zurückgekehrt ist. Nachdem man auch den Quetschhahn *c* der Messröhre geschlossen und $1^1/_2$ bis 2 Minuten gewartet hat, nimmt man nach Gleichstellung des Flüssigkeitsniveaus in beiden Röhren der Bürette die Ablesung vor. Hat man statt der einfachen Gaspipette eine tubulirte verwendet, welche mit Eisendrahtröllchen gefüllt war, so braucht man das Gas behufs Absorption nur einmal zwischen Pipette und Bürette hin und her zu führen.

Zuweilen kommt es vor, dass eine kleine Menge von der Kalilauge oder einem anderen alkalischen Reagens in den Kautschukschlauch der Pipette gelangt. Derselbe wird dadurch schlüpferig, so dass das Capillarrohr nicht mehr fest darin haftet. Man muss dann den Schlauch bei geschlossenem Quetschhahn mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure auswaschen.

Schwere Kohlenwasserstoffe. Die zur Absorption nöthige Menge rauchende Schwefelsäure befindet sich in der auf S. 123 beschriebenen einfachen Pipette mit kleinem Glaskugelaufsatze. Je nach der Menge der Kohlenwasserstoffe muss das Gas ein- oder zweimal hin und her geführt werden. Vor der Messung ist das Gas in der Kalipipette von den aus der rauchenden Schwefelsäure herrührenden Dämpfen zu befreien.

Sauerstoff wird in der zusammengesetzten Absorptionspipette zur Absorption gebracht.

Kohlenoxyd. Zur Bestimmung desselben benutzt man ebenfalls die zusammengesetzte Absorptionspipette. Nach der Absorption mittelst alkalischer Kupferlösung verbindet man diese Pipette durch eine

Verbindungscapillare mit einer anderen einfachen, welche verdünnte Schwefelsäure enthält. Durch Saugen an einem Gummischlauche, welchen man über das Ausgangsrohr *d* der letzteren Pipette gesteckt hat, führt man das Gas in diese über, schüttelt und füllt in die Messröhre zurück.

Wasserstoff. Zu dem in der Messröhre verbliebenen Gasreste saugt man nach Entfernung der Verbindungscapillare bis fast zur Nullmarke eine zu messende Menge Luft ein, verbindet die Messröhre mit der Verbrennungscapillare der Verbrennungspipette, erhitzt den Faden Palladiumasbest und schickt das Gasgemisch durch die Capillare. Die Reaction und die Berechnung der Analyse ist dieselbe, wie oben bei dem Apparate von Orsat-Lunge angegeben ist. Bei Wassergas ist zur Verbrennung Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff und Luft zur Verbrennung anzuwenden. (S. auch Analyse von Leuchtgas.)

Methan. Geht man auf das auf S. 115 gegebene Beispiel der Analyse eines Generatorgases zurück, wo 88 ccm Gas nach der Bestimmung von Wasserstoff und dem kleinen Reste Kohlenoxyd in der Messröhre zurückgeblieben waren, nimmt jetzt bei den Hempel'schen Apparaten dieselben Verhältnisse an, so füllt man den Gasrest, welcher noch überschüssig Sauerstoff von der Bestimmung des Wasserstoffs enthält, in die Explosionspipette über. Man fügt noch 25 bis 30 ccm Knallgas, welches man oberflächlich in der Messröhre abgemessen hat, aus der Knallgaspipette hinzu, schüttelt gut um und explodirt nach Schluss des Quetschhahnes und des Glashahnes. Nach der Explosion saugt man das Gas direct in die Kalipipette über, welche man durch eine Verbindungscapillare mit der Explosionspipette verbunden hatte und misst nach der Absorption des Kohlendioxyds den Gasrest in der Messröhre *b*. Nahm dieser noch ein Volumen von 85,6 ccm ein, so betrug die Gesammtcontraction 88 — 85,6 = 2,4 ccm, es waren also 0,8 Proc. Methan vorhanden. Sind grössere Mengen Methan in einem Gase, so dass man also noch Luft zur vollständigen Verbrennung zusetzen muss, so füllt man die Gasprobe in die Explosionspipette, misst die nöthige Menge Luft und eventuell Knallgas ab und explodirt dann. Dabei kann es vorkommen, dass der zurückbleibende Gasrest mehr als 100 ccm beträgt; man muss in diesem Falle die Messung desselben in zwei Theilen vornehmen, wobei man nach der Messung des ersten Theiles diesen in die Luft entweichen lässt.

An der Explosionspipette sind häufig die Kautschukschläuche der Capillare zu erneuern, da dieselben nach einiger Zeit unbrauchbar und bei der Explosion durchschlagen werden. Ferner muss bei dem Einfüllen des Gases in die Pipette so lange das Niveaurohr gehoben werden, bis die Capillare der Pipette vollständig mit Wasser angefüllt ist, damit der bei der Explosion entstehende Druck sich nicht sehr rasch bis zum Gummischlauche fortpflanze.

Messung der Zugstärke. Bei den Untersuchungen an Generatoren und Oefen muss auch häufig die Zugstärke mittelst Manometer gemessen werden. Diese bestehen in der Regel aus einem Uförmigen Rohre, dessen Schenkel ungefähr bis zur Hälfte mit gefärbtem Wasser gefüllt sind. Das Rohr wird auf einem Brette befestigt, auf welchem eine in Millimeter getheilte, verschiebbare Scala zur Ablesung des Niveauunterschiedes in beiden Rohrschenkeln angebracht ist. Der eine Schenkel wird auf eine passende Weise durch einen Gummischlauch mit einem Rohre verbunden, welches in den zu untersuchenden Raum führt, während der andere Rohrschenkel mit der äusseren Luft communicirt.

ZWEITE GRUPPE.

INDUSTRIE

DER

KOHLENWASSERSTOFFE UND FETTE.

INHALT.

		Seite
VI.	Leuchtgas	135 — 240
VII.	Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs	241 — 350
VIII.	Fette, Stearin, Glycerin, Seifen, fetthaltige Schmiermittel, ätherische Oele	351 — 396

VI.

Leuchtgas.

Uebersicht. Rohstoff für die Darstellung des Leuchtgases im Grossbetriebe bilden ausschliesslich die Steinkohlen. Für kleinere Betriebe finden auch Rückstände von der Verarbeitung des Petroleums und der Fette zur Bereitung von sogenanntem Fettgas Verwendung, jedoch ist der Umfang der Fabrikation in diesem Falle meistens ein so kleiner, dass selten eine chemische Controlle stattfindet und lohnend ist. Das sogenannte „Wassergas", erzeugt durch die Einwirkung von Wasserdampf auf glühenden Koks, hat bis jetzt eine nur wenig ausgedehnte Verbreitung in der Industrie gefunden. — Im Allgemeinen sind die bei dem Steinkohlengase gebräuchlichen Untersuchungsmethoden auch bei dem Fett- und Wassergase anwendbar.

Für die Leuchtgasbereitung unterliegt zunächst der Rohstoff, die Steinkohle, einer Controlle. Im Betriebe sind die Heizungsvorrichtungen der Vergasungs- oder Retortenöfen, das Rohgas, die Reinigung des Rohgases in den Condensatoren, Theerabscheidern, Scrubbern, Eisenerz- oder Kalkreinigern Gegenstand der Untersuchung. Von den Erzeugnissen werden das fertige Gas, „Strassengas", und häufig auch das Gaswasser, der Theer und der Koks geprüft.

Rohstoff. Steinkohle. *Uebersicht.* Die Steinkohle besteht zum grösseren Theile aus organischen Bestandtheilen, — Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff — und zum geringeren aus mineralischen: — Silicaten, Aluminaten, Carbonaten, Sulfaten, Sulfiden, Phosphaten und Chloriden. — Letztere geben nach dem Verbrennen der Steinkohle die Asche, welche hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält.

Die chemische Analyse der Steinkohle giebt nur wenige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Werthes derselben als Vergasungsmaterial. Die sicherste Werthbestimmung liefert die Vergasung einer grösseren Menge Kohle in einer kleinen Versuchsgasanstalt, welche ganz ähnliche Einrichtungen wie eine grössere Gasanstalt hat. In England ist es

gebräuchlich, einige Kilogramm Steinkohle in einer kleinen Eisen- oder Thonretorte im Laboratorium zu vergasen, die entwickelten Gase zu messen, in Bezug auf Leuchtkraft und Zusammensetzung zu untersuchen und den Koksrückstand in der Retorte zu wägen. Die erhaltenen Resultate sind jedoch nur relativ richtig, da die Vergasungs- und Arbeitsweise im grossen Betriebe eine andere ist; sie können jedoch sehr gut zur Vergleichung von verschiedenen Kohlensorten dienen. Da indess diese im Laboratorium ausgeführten Untersuchungsmethoden in Deutschland fast gar nicht gebräuchlich sind, so wird hier nur auf die genauere Beschreibung der Apparate in King's Treatise on Coal Gas und auf die Abhandlungen im Journal of Gas Lighting verwiesen.

Am häufigsten sind Gegenstand der Untersuchung, abgesehen von der Elementaranalyse der Kohle, die Bestimmung des Stickstoffgehaltes, des Schwefels und zwar des Gesammtschwefels und des bei der Vergasung sich verflüchtigenden, sogenannten schädlichen Schwefels, des Aschengehaltes und die Ermittelung der vergasbaren Bestandtheile der Kohle und der zurückbleibenden Koksmenge. Es muss jedoch auch hier betont werden, dass die durch die nachher zu beschreibenden Methoden gefundenen Zahlen nicht den Betriebsresultaten quantitativ entsprechen, sondern nur Anhaltspunkte zur Vergleichung von verschiedenen Kohlensorten geben.

Feuchtigkeit. Die exacte Wasserbestimmung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil die Kohle beim Erhitzen auf 100 bis 110° C. und bei Luftzutritt nicht nur Wasser abgiebt, sondern auch Zersetzungen erleidet. Bei längerem Erhitzen kann sogar eine Gewichtszunahme durch Aufnahme von Sauerstoff eintreten. Wenn kein besonderer Grad von Genauigkeit verlangt wird, so genügt es, 3 bis 4 g fein gepulverte Kohle in einem Tiegel mit gut schliessendem Deckel 2 Stunden lang bei 100 bis 110° zu erhitzen und nach dem Erkalten in einem mit Schwefelsäure oder Calciumchlorid gefüllten Exsiccator zu wägen. Bei genaueren Untersuchungen und besonders, wenn man zugleich eine Elementaranalyse der Kohle ausführen will, muss das Trocknen im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrome geschehen. Man bringt die fein gepulverte Probe zu diesem Zwecke in einen gewogenen Glascylinder, welcher an dem einen offenen Ende durch einen mit einem Gaszuleitungs- und Ableitungsrohre versehenen Kork verschlossen wird. Der Cylinder wird in einem Luftbade, welches eine passende Oeffnung hat, 2 Stunden lang unter Durchleiten von vorher getrocknetem Wasserstoff- oder Kohlendioxyd auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten im Exsiccator der Gewichtsverlust bestimmt. Noch sicherer ist es, das entweichende Wasser selbst zu wägen, indem man dasselbe in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffängt und die Gewichtszunahme des letzteren ermittelt.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese werden nach den bekannten Methoden der Elementaranalyse, und zwar durch Verbrennung

der Kohle im Sauerstoffstrom, im beiderseits offenen Rohre ermittelt. Das Verbrennungsrohr enthält zwischen zwei, in dünnes Platinblech gewickelten Asbestpfropfen körniges Kupferoxyd und dahinter eine 10 cm lange Schicht eines vorher geschmolzenen Gemenges von 9 Thln. Kaliumchromat (K_2CrO_4) und 1 Thl. Pyrochromat ($K_2Cr_2O_7$) behufs Bindung der flüchtigen Verbrennungsproducte des Schwefels. Dieses Gemisch wird zu dunkler Rothgluth erhitzt. Man verwendet zur Bestimmung 0,3 bis 0,4 g Kohle und zwar am besten in ungetrocknetem Zustande, während man den Feuchtigkeitsgehalt in einer besonderen Probe, wie oben angegeben, ermittelt und nachher in Abzug bringt.

Stickstoff. Derselbe wird meistens nach dem Verfahren von Will und Varrentrapp, oder nach der Methode Kjeldahl, seltener nach der umständlicheren von Dumas bestimmt:

a) *Methode Varrentrapp-Will.* Bei Anwendung dieser Methode wird der Stickstoff durch Verbrennen der Kohle mit Natronkalk, welcher von Nitraten und anderen Stickstoffverbindungen frei sein muss, in Ammoniak übergeführt; letzteres wird in einer Vorlage von titrirter Säure aufgenommen. Die Verbrennung wird in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase ausgeführt, welches circa 35 cm lang und 10 bis 12 mm weit und an dem einen Ende zu einer langen, aufwärts gebogenen Spitze ausgezogen ist. Man bringt in das Rohr zuerst eine 2 cm lange Schicht von körnigem Natronkalk, mischt in einer warmen Reibschale 1 g fein gepulverte Kohle mit so viel Natronkalk, dass die Mischung etwa 15 cm Länge des Rohres einnimmt, spült die Reibschale mit etwas Natronkalk aus, füllt schliesslich noch eine 10 cm lange Schicht reinen Natronkalk ein und setzt einen lockeren kurzen Asbestpfropfen darauf; ungefähr 4 cm des Rohres bleiben frei. Mit dem Verbrennungsrohre wird eine Peligot'sche oder Volhard'sche Vorlage, welche 25 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure enthält, verbunden. Man erhitzt das Rohr in einem Verbrennungsofen zum mässigen Glühen, indem man mit dem vorderen Theile, welcher den reinen Natronkalk enthält, beginnt, und mit dem Erhitzen allmälig nach rückwärts vorschreitet. Die Operation muss so regulirt werden, dass die Gasentwickelung eine gleichmässige ist. Hat dieselbe aufgehört, so löscht man die Flammen aus, bricht die Spitze des Rohres ab und saugt mit Hülfe eines Aspirators einen langsamen Luftstrom durch das Rohr und die Vorlage, bis sämmtliches Ammoniak in letztere übergeführt ist. Der Ueberschuss der angewandten Säure wird mit $^1/_{10}$-Normalalkali unter Anwendung von Rosolsäure oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

b) *Methode Kjeldahl.* Dieselbe ist von S. Schmitz[1]) auf Kohlen und Koks angewandt und brauchbar gefunden worden. 0,8 bis 1 g sehr fein gepulverter Steinkohle (bei Koks 0,5 bis 0,7 g) werden in einem etwa 50 ccm fassenden Kolben mit 1 g fein geriebenem Quecksilberoxyd

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung, Jahrg. 1886, S. 208; Stahl u. Eisen 1886, Nr. 1, S. 47.

und 20 ccm Schwefelsäure (welcher man, um die Operation zu beschleunigen, etwas rauchende Schwefelsäure zusetzen kann) zusammengebracht und 2 bis 3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Alle Kohlenarten, selbst Anthracit, haben sich in dieser Zeit klar gelöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wird in einen etwas Wasser haltenden und in kaltem Wasser stehenden Erlenmayer'schen Kochkolben (3/4 Liter) gespült; darauf werden 120 bis 140 ccm reiner, von Stickstoffverbindungen freier Natronlauge von 30 bis 32° Bé. und 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (im Liter etwa 40 g Na_2S enthaltend) zur Zersetzung von Quecksilberamidverbindungen, endlich zur Verhütung des Stossens beim Sieden ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und die Flüssigkeit in dem nebenstehenden Apparate (Fig. 36) 20 bis 30 Minuten lang destillirt.

Fig. 36.

Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen Aufsatzstückes (eines Tropfenfängers) ist unerlässlich zur Vermeidung des Uebespritzens alkalischer Flüssigkeit.

Die zur Bindung des überdestillirenden Ammoniaks vorgelegte 1/20-Normalschwefelsäure, bei Kohle 30 ccm, bei Koks 20 ccm, wird mit 1/20-Normalbarytwasser und Rosolsäure als Indicator zurücktitrirt.

Ein grosser Theil des Stickstoffs der Kohle bleibt in dem bei der Vergasung erhaltenen Koks zurück, so dass auch dieser behufs Beurtheilung der Kohle auf ihren nutzbaren Stickstoffgehalt untersucht werden muss. Man verwendet dazu entweder den Koks des grossen Betriebes, oder, falls man nur relativ richtige Zahlen zur Vergleichung mehrerer Kohlensorten erfahren will, den bei später zu beschreibenden Laboratoriumsversuchen zur Ermittelung der vergasbaren Bestandtheile und der Koksmenge (S. 142) zurückbleibenden Kokskuchen und zwar unter

Anwendung der Will-Varrentrapp'schen oder der Kjeldahl'schen Methode. Bei letzterer verfährt man in der Weise, dass man zunächst mit gleichen Mengen Schwefelsäure und Quecksilberoxyd wie bei Kohle arbeitet, nach einstündigem Kochen portionsweise 1 g Quecksilberoxyd und darauf in kleinen Mengen 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zur heftig siedenden Flüssigkeit hinzusetzt. Häufiges Umschwenken des Kolbens ist nothwendig, damit die stets an der Glaswandung sich hinaufziehenden feinen Kokspartikel der Einwirkung der Agentien nicht entzogen bleiben. Der grösseren Menge angewandten Quecksilberoxyds entsprechend ist natürlich die doppelte Menge Schwefelnatriumlösung anzuwenden. Destillation und Titration werden in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt.

1 ccm $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,0007 g Stickstoff.

Schwefel. Bei der Vergasung der Steinkohle wird ein Theil des Schwefels in gasförmige Verbindungen — Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und organische Schwefelverbindungen — übergeführt, ein anderer Theil bleibt in dem Koks zurück. Je nach der Menge des verflüchtigten Schwefels werden die Reinigungsapparate mehr oder weniger stark in Anspruch genommen, es ist daher eine Bestimmung des Gesammtschwefels der Steinkohle, sowie des nicht vergasbaren (im Koks zurückgebliebenen) erforderlich.

a) Gesammtschwefel. *α*) Methode von Eschka. Man mischt etwa 1 g der möglichst fein gepulverten Kohle in einem Platintiegel durch Umrühren mit einem Glasstäbchen mit 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat, erhitzt den schiefliegenden, unbedeckten Tiegel schwach über einer Weingeistflamme (die Anwendung einer Gasflamme ist zu vermeiden, da das Gas selbst schwefelhaltig ist), so dass nur die untere Hälfte desselben glüht. Während der $^3/_4$ bis 1 Stunde dauernden Verbrennung rührt man zur Beschleunigung derselben zuweilen mit einem Platindraht um; die bräunliche Masse lässt man erkalten, mischt, um eine vollständige Verbrennung und namentlich die Umwandlung der schwefligsauren Salze in schwefelsaure zu bewirken, 0,5 bis 1,0 g wasserfreies Ammoniumnitrat hinzu und erhitzt den geschlossenen Tiegel während 5 bis 10 Minuten vorsichtig zum Glühen. Die erkaltete, noch pulverförmige Masse wird unter nachfolgendem Ausspülen des Tiegels mit heissem Wasser in ein Becherglas geschüttet, mit ca. 150 bis 200 ccm Wasser übergossen und zum Kochen erhitzt. Das Ungelöste wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Zu dem Filtrat setzt man Salzsäure in geringem Ueberschuss und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 g S.

Fresenius vermeidet die Behandlung mit Ammoniumnitrat und löst die einmal geglühte Masse in bromhaltiger Salzsäure auf, filtrirt und fällt mit Baryumchlorid. Muck empfiehlt folgende Behandlung: Man übergiesst die nur mit Magnesia und Natriumcarbonat geglühte

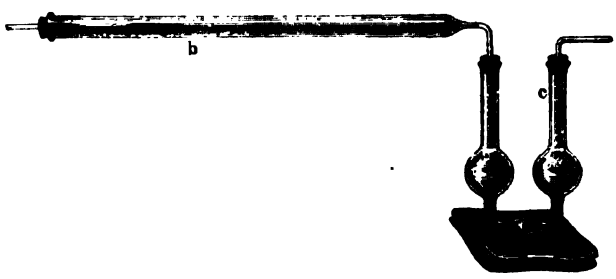
Masse mit heissem Wasser, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, kocht, decantirt durch ein Filter, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt die Schwefelsäure in dem Filtrat, nachdem man mit Salzsäure angesäuert und sämmtliches Brom durch Kochen ausgetrieben hat, auf gewöhnliche Weise.

Nach T. Nakamura [1]) wird die fein gepulverte Kohle mit der 3- bis 4fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat gemischt und im Platintiegel über einer Weingeistflamme anfangs sehr gelinde und dann bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Die Erhitzung ist so zu reguliren, dass dabei weder Rauch noch riechende Gase entweichen und so lange fortzusetzen, bis die Masse weiss, oder falls Eisen zugegen ist, rothbraun geworden ist. Der Glührückstand wird in Wasser gelöst und zweckmässig dann weiter, wie bei der Eschka'schen Methode, mit Bromwasser und nachher mit Salzsäure behandelt.

Die anzuwendenden Reagentien sollen frei von Schwefelsäure sein, anderenfalls müssen die Schwefelsäure darin in einer besonderen Portion bestimmt, gewogene Mengen der Reagentien in Anwendung gebracht, und die Schwefelsäure derselben von der Gesammtmenge abgezogen werden.

β) Methode Sauer. Ziemlich häufig wird nach der zwar sehr genauen, aber etwas umständlichen Methode von Sauer verfahren [2]), Fig. 37.

Fig. 37.



In dem 60 bis 80 cm langen Glasrohre, welches in einem Verbrennungsofen liegt, an dem vorderen Ende zu einer abwärts gebogenen Spitze ausgezogen und durch letztere mit der Brom-Salzsäure enthaltenden Vorlage *c* verbunden ist, befindet sich die Substanz in einem Porcellanschiffchen bei *b*. Letztere Stelle wird, indem man zugleich einen Strom von gereinigtem Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr leitet, zum Glühen erhitzt. Bei der Untersuchung von Steinkohlen bringt man vor das Schiffchen *b* noch eine etwa 8 cm lange Schicht von Platinasbest, welche durch zwei in dünnes Platinblech gehüllte lockere Asbestpfropfen begrenzt wird. Dieselbe bewirkt die vollständige Verbrennung über-

[1]) Chem. News 40, 237; Chem. Centralbl. 1880, S. 55. — Nach dieser Methode wird besonders in England gearbeitet.

[2]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 78.

destillirender theeriger Producte. Nachdem die Substanz verbrannt ist, treibt man die Flüssigkeit, welche sich etwa in dem vorderen Theile des Rohres condensirt hat, durch gelindes Erhitzen nach der Vorlage *c* über und verdrängt die im Rohre noch vorhandenen Verbrennungsproducte durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom. Den vorderen, leer gebliebenen Theil des Rohres spült man mit etwas Wasser aus, vereinigt diese Flüssigkeit mit dem Inhalte der Vorlage *c* und fällt die erhaltene Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Aus der gefundenen Menge erfährt man den sog. schädlichen Schwefel mit Rücksicht auf die Verwendung der Steinkohle oder des Koks als Brennmaterial, während zur Feststellung des im Sinne der Gasfabrikation schädlichen Schwefels, welcher durch eine Reinigung des Rohgases entfernt werden muss, immer eine Bestimmung des Gesammtschwefels in dem auf die eine oder andere Weise aus der Steinkohle erhaltenen Koks erforderlich ist. Die in dem Porcellanschiffchen zurückgebliebene Asche, welche zur Ermittelung des Aschengehaltes erst gewogen werden kann, enthält noch einen Theil des Gesammtschwefels in Form von Sulfaten. Dieselbe wird mit Salzsäure erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Filtriren mit Baryumchlorid gefällt. Bei Gegenwart von viel Eisenoxyd wird dagegen die Asche mit Kalium-Natrium-Carbonat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und dann erst mit Baryumchlorid zersetzt, weil sonst der Niederschlag von Baryumsulfat stark eisenhaltig ausfallen würde.

Beide Bestimmungen des Schwefels in den flüchtigen Verbrennungsproducten und in der Asche ergeben zusammen den Gesammtschwefelgehalt der Kohle.

Soll noch untersucht werden, wie viel Schwefel in der Kohle als Sulfat (grösstentheils Calciumsulfat) enthalten ist, so kocht man 10 g der fein gepulverten Substanz 24 Stunden lang mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in Wasser, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Baryumchlorid.

b) Nicht vergasbarer Schwefel. Zur Bestimmung des nicht vergasbaren Schwefels kann man entweder den Koks des grossen Betriebes oder, wie bei der Stickstoffbestimmung, die kleinen Kokskuchen, welche bei Vergasungsversuchen im Platintiegel erhalten werden (S. 142), verwenden; am besten verfährt man nach der Methode Eschka oder nach der Modification Nakamura. Bedingung ist, dass der Koks in sehr fein zerriebenem Zustande verwendet wird.

Gesammtaschenmenge. Man erhitzt in einem bedeckten Platintiegel oder in einer Platinschale 1 bis 3 g Kohle, welche man zweckmässig vorher bei 100 bis 110° trocknen kann, längere Zeit über einer kleinen Glasflamme. Hierdurch verliert die Kohle die Eigenschaft zu verkoken und eine zusammengebackene Masse zu bilden, welche sich sehr schwer vollkommen verbrennen lässt. Später erhitzt man bei Luft-

zutritt zum schwachen Rothglühen, bis in der bräunlich gefärbten Masse keine grösseren Partikel von Kohle mehr bemerkbar sind. Um von der Asche umhüllte kleine Kohlentheilchen zu verbrennen, übergiesst man (nach Muck) den erkalteten Rückstand mit Alkohol, brennt diesen ab und erhitzt den Tiegelinhalt von Neuem zum Glühen.

Nach Bedürfniss wird diese Operation noch ein oder mehrere Male wiederholt, bis das Gewicht des Tiegels constant geworden ist.

Häufig wird die Aschenbestimmung, besonders wenn viele solcher Proben gleichzeitig zu machen sind, in einer Muffel ausgeführt. Die Substanz wird in Platin- oder Porcellanschälchen in die Muffel gebracht, dieselbe langsam angewärmt und schliesslich zum Glühen erhitzt.

Die Aschenbestimmung im Koks wird durch Verbrennen desselben in der Muffel oder nach der Sauer'schen Methode im Sauerstoffstrom vorgenommen.

Vergasbare Bestandtheile und Koksausbeute nach Muck[1]). Man erhitzt 1 g fein gepulverte Kohle in einem Platintiegel von mindestens 3 cm Höhe und guter Oberflächenbeschaffenheit, welcher mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt ist und auf einem Dreieck von dünnem Platindraht steht. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Mündung eines Bunsenbrenners entfernt sein, mit welchem man eine Flamme von mindestens 18 cm Höhe erzielt. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis keine bemerkbare Menge brennbarer Gase mehr zwischen Tiegelrand und Deckel entweicht. Der Koksrückstand wird behufs Vergleichung verschiedener Kohlensorten auf aschenfreie Kohle berechnet und schwankt bei Gaskohlen im Allgemeinen zwischen 56 bis 70 Proc. Die Umrechnung geschieht nach der Formel:

$$C' = \frac{(C - A) \cdot 100}{100 - A},$$

worin C' die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet.

Betrieb. Uebersicht. Die Untersuchung erstreckt sich 1) auf den Vergasungsprocess, d. h. auf den Ofenbetrieb, 2) auf die Reinigung des Rohgases in den einzelnen Reinigungsapparaten, 3) auf die angewendeten Reinigungsmaterialien und 4) auf die bei der Reinigung des Rohgases erhaltenen Nebenproducte.

Ofenbetrieb. Bei demselben ist es Aufgabe des Gastechnikers, eine bestimmte, für die vorhandene Kohlensorte am besten geeignete Temperatur des Ofens inne zu halten unter möglichster Ausnutzung des Heizungsmaterials.

---

[1]) Steinkohlen-Chemie, Bonn 1881, S. 8 und 9.

Temperatur[1]). Die Temperatur wird meistens nach der Farbe des glühenden Ofenmaterials beurtheilt, da bequeme und sichere Messvorrichtungen für die in jetziger Zeit angewandten sehr hohen Temperaturen nicht vorhanden sind. (Zur Bestimmung der Ofentemperatur benutzt man häufig Schmelzpunktsbeobachtungen der Legirungen von Gold und Platin.) Ohne Schwierigkeiten und zuverlässig kann dagegen gemessen werden die Temperatur der Rauchgase, d. h. der aus den Oefen abziehenden Verbrennungsproducte und, wo Generatoröfen in Gebrauch sind, die Temperatur der in den Ofen strömenden Generator- oder Heizgase und der vorgewärmten Verbrennungsluft. Ref. verwendet zu den Temperaturmessungen im Allgemeinen das Weinhold'sche Calorimeter[2]) als den am besten zu handhabenden und zuverlässigsten Apparat. Ebenso kann man auch das von F. Fischer[3]) beschriebene Calorimeter gebrauchen, dasselbe hat jedoch die Unbequemlichkeit, dass das Wasser im Calorimetergefäss abgewogen werden muss, und dass es sich weniger leicht stabil aufstellen lässt.

Das Siemens'sche elektrische Pyrometer[4]) muss, abgesehen von seinem sehr hohen Preise, sehr subtil gehandhabt werden und darf nicht Temperaturen ausgesetzt werden, welche 1000° überschreiten, da es sonst sehr leicht unbrauchbar wird.

Rohgas. Die chemische Controlle des Reinigungsprocesses erstreckt sich auf den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Theer.

Ammoniak weist man qualitativ nach, indem man das Gas über feuchtes rothes Lackmuspapier streichen lässt; quantitativ wird dasselbe maassanalytisch mittelst Normalschwefelsäure bestimmt. Letztere wird je nach dem Orte der Untersuchung und der Menge des Ammoniaks im Rohgase in verschiedener Concentration verwendet und zwar als $^1/_1$-, $^1/_2$-, $^1/_{10}$- und $^1/_{20}$-Normallösung.

Als Indicatoren beim Titriren gebraucht man Fluorescein, Methylorange oder Rosolsäure. Fluorescein eignet sich am besten für stark theerhaltige Flüssigkeiten. Der Farbenumschlag lässt sich bei Anwendung desselben am besten erkennen, wenn man die schwach gefärbte Lösung auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers stellt. Methylorange lässt sich nur bei schwach mit Theer verunreinigten Flüsigkeiten verwenden, ist aber dann empfindlicher als Fluorescein. Die Reaction beider Farbstoffe wird durch die Anwesenheit von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nicht beeinträchtigt, so dass man die zur Absorption verwendete Flüssigkeit direct in der Kälte zurücktitriren kann. Von dem Methylorange löst man zum Gebrauche 1 g in einem Liter Wasser auf, und fügt von dieser Lösung zu je 100 ccm der zu titrirenden Flüssigkeit 4 Tropfen

---

[1]) S. a. Abschnitt Wärme.

[2]) S. Cap. Pyrometrische Bestimmungen, S. 69 ff.

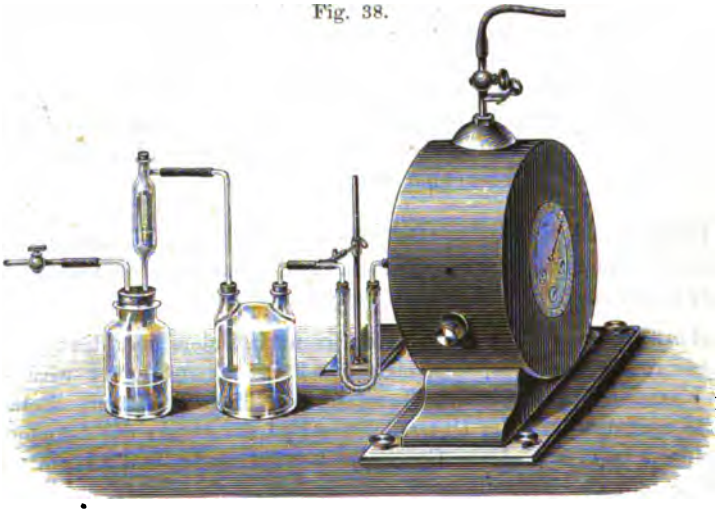
[3]) F. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1880.

[4]) Dingler's Journ. 201, 41; 209, 419; 217, 291; 221, 468. Proceedings of the Roy. Soc. 1871, Nr. 21.

hinzu. Rosolsäure wird meistens beim Gebrauche von $^1/_{10}$- oder $^1/_{30}$-Normalschwefelsäure verwendet, ist aber nicht ganz unempfindlich gegen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Tieftrunck's [1]) Apparat, Fig. 38, zeigt die gewöhnliche Anordnung. Die Absorptionsflüssigkeit ist zum grössten Theile in der vorderen Waschflasche enthalten, zum kleineren (5 ccm) in dem darauf mittelst Gummistopfen befestigten Waschaufsatze. Dieser besteht aus einem 5 mm weiten Glasrohre, dessen oberer ∩förmig gebogener Theil in ein weiteres Rohr von 26 mm Durchmesser so eingeschmolzen ist, dass die Austrittsstelle des abwärts gebogenen 6 cm langen Rohrtheils etwas vom Boden des Umhüllungsrohres entfernt ist. Letzteres trägt oben eine durch einen Pfropfen verschliessbare Tubulatur zum Einfüllen der Säure und ein seitliches Ansatzrohr zum Wegleiten des Gases.

Fig. 38.



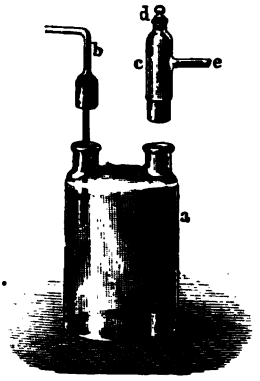
(Statt dieses leicht zerbrechlichen Aufsatzes kann man auch mit der ersten eine zweite cylindrische Waschflasche von 2 cm Durchmesser und gleicher Höhe wie die erste verbinden.) Die darauf folgende Woulf'sche Flasche ist zur Absorption des Schwefelwasserstoffs mit einer Lösung von Bleiacetat gefüllt; in dem mit loser Watte gefüllten, 1 cm weiten und 10 cm langen U-Rohr wird der Theer zurückgehalten. Statt der Woulf'schen Flasche und des U-Rohres kann man auch die bequemere Tieftrunk'sche Gaswaschflasche [2]) (Fig. 39) anwenden, welche keinen Gummipfropfenverschluss hat. Sie besteht aus einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche *a*, welche wieder zum Theil mit Bleiacetatlösung gefüllt wird. In den einen Hals derselben ist das Gaszuleitungsrohr *b*,

[1]) Cl. Winkler, Industriegase, S. 75 u. 285.
[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1878, S. 289.

in den anderen der Glasrohraufsatz *c* eingeschliffen. Letzterer hat eine mit Glasstöpsel verschliessbare Tubulatur *d* zum Einfüllen der Watte und ein seitliches Ableitungsrohr *e*.

Das in den verschiedenen Waschvorrichtungen von allen Verunreinigungen befreite Gas gelangt in einem Experimentirgasmesser zur Messung. Derselbe besitzt zwei Zeiger, einen grösseren und einen kleineren, welche sich vor einer auf einem Zifferblatte angebrachten Theilung bewegen. Letztere und die Bewegung der Zeiger ist derartig, dass der grosse Zeiger nach der Beobachtung während der Dauer einer Minute den stündlichen Gasdurchgang abzulesen gestattet, wogegen der kleine Zeiger den wirklichen Gasdurchgang während einer bestimmten Zeit angiebt. Bei den von S. Elster in Berlin gelieferten Gasmessern ist das ganze Zifferblatt in 180 Theile getheilt, welche Liter bezeichnen: der grosse Zeiger rückt um 60 Theilstriche vor, während der kleine Zeiger einen Theilstrich fortschreitet; eine ganze Umdrehung des grossen Zeigers entspricht daher einem wirklichen Gasdurchgange von 3 Litern. Will man ein bestimmtes Gasvolumen durch den Gasmesser hindurch schicken, so kann man die nachherige Stellung beider Zeiger vorher angeben. Sollen z. B. 40 Liter Gas den Gasmesser passiren, und stand der grosse Zeiger auf 180, der kleine auf 30, so muss ersterer $\frac{40}{3} = 13^1/_3$ Umdrehungen machen und nachher auf 60 zeigen, während letzterer bis zu 70 fortschreitet. Vor dem Gebrauche muss der Gasmesser mittelst der Stellschrauben an seinem Fusse genau horizontal aufgestellt werden, was durch eine Libelle zu controlliren ist. Die Füllung des Gasmessers besteht in den meisten Fällen aus Wasser, in selteneren aus Glycerin von 1,14 spec. Gew. Letzteres wird angewandt, wenn es sich um besonders genaue Messungen handelt und wenn die Temperatur in dem Untersuchungsraume eine sehr niedrige ist. Das Glycerin hat keine Neigung, Wasser aufzunehmen oder abzugeben, gefriert bei -10^0 nicht und bleibt dünnflüssig genug, um eine ungehinderte Bewegung der Messtrommel zu gestatten. Das Füllungsmaterial wird durch eine seitliche, durch eine Schraube verschliessbare Füllöffnung so lange eingegossen, bis es aus einer zweiten, ebenfalls verschliessbaren Oeffnung, welche in der Höhe des höchsten zulässigen Flüssigkeitsstandes mündet, auszufliessen beginnt. Beide Oeffnungen werden verschlossen, nachdem das Ausfliessen der Flüssigkeit vollständig aufgehört hat.

Fig. 39.



Da das Gas in den meisten Betriebsapparaten unter geringerem als atmosphärischem Drucke steht, so muss man das Absaugen des Gases

hinter dem Gasmesser durch einen Aspirator oder eine Wasserluftpumpe bewirken. Man regulirt durch den Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers die Geschwindigkeit des Gasstromes, so dass etwa 20 bis 30 Liter Gas in der Stunde die Apparate passiren. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure beträgt hinter der Vorlage und den Condensatoren 30 bis 50 ccm Normalschwefelsäure, vor den Scrubbern 30 bis 50 ccm $^1/_2$-Normalsäure, hinter den Scrubbern und Vorreinigern 20 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure. Die Menge der Säure ist im Allgemeinen so zu bemessen, dass noch 5 bis 10 ccm Säure nach Absorption des Ammoniaks ungesättigt bleiben. Das zur Untersuchung zu verwendende Gasvolumen beträgt 25 bis 40 Liter. Es empfiehlt sich, die Apparate nicht zu weit entfernt von der Stelle anzubringen, wo das Gas entnommen wird, da in langen Leitungen Condensation von Dämpfen und daher Verringerung des Ammoniakgehaltes stattfinden kann; namentlich sind längere Eisenrohrleitungen zu vermeiden. Will man die Wirksamkeit eines Apparates bestimmen, so ist anzurathen, dass man die Untersuchungen vor und hinter diesem Apparate gleichzeitig ausführt, weil die Zusammensetzung des Gases zu den verschiedenen Zeiten Veränderungen unterworfen ist.

Nach Beendigung der Absorption spült man den Inhalt des Waschaufsatzes oder des Absorptionscylinders in die erste Waschflasche und titrirt mit Normalalkali zurück. Sollte die Flüssigkeit derart stark mit Theer verunreinigt sein, dass die Farbenänderung dadurch verdeckt würde, so bringt man das Ganze in einen $^1/_4$-Literkolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um, filtrirt durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, und titrirt 50 bis 100 ccm des Filtrats.

Behufs bequemer Vergleichung der bei den verschiedenen Betriebsapparaten sich ergebenden Resultate berechnet man das gefundene Ammoniak in Grammen auf gereinigtes Gas (Strassengas), meistens auf 100 cbm von mittlerer Temperatur (10° C.), unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur des gemessenen Gases und des Minderdruckes, unter welchem es zur Messung gelangte. Die Temperatur ist annähernd die der Luft in der Nähe des Gasmessers; der Minderdruck ist durch ein Quecksilbermanometer zu ermitteln, welches in die Verbindungsleitung zwischen Watterohr und Eingang des Gasmessers mittelst eines T-Rohres eingeschaltet ist. Zur Reduction des gemessenen Volumens dient die Formel:

$$V = V' \frac{(B - f')}{(760 - f)} \frac{(273 + t)}{(273 + t')},$$

in welcher bedeutet: V' das ursprüngliche Volumen, gemessen bei der Temperatur t'; f' die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur; B den Barometerstand, vermindert um den am Ausgange des Gasmessers ermittelten Minderdruck in Millimetern; V das gesuchte Volum bei 760 mm Barometerstand und der Temperatur t; f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur. Die Tension des Wasserdampfes ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Tension des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilberdruck für Grade Celsius.

°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm	°C.	mm
0,0	4,6	5,0	6,5	10,0	9,2	15,0	12,7	20,0	17,4	25,0	23,6
0,5	4,8	5,5	6,8	10,5	9,5	15,5	13,1	20,5	17,9	25,5	24,3
1,0	4,9	6,0	7,0	11,0	9,8	16,0	13,5	21,0	18,5	26,0	25,0
1,5	5,1	6,5	7,2	11,5	10,1	16,5	14,0	21,5	19,1	26,5	25,7
2,0	5,3	7,0	7,5	12,0	10,5	17,0	14,4	22,0	19,7	27,0	26,5
2,5	5,5	7,5	7,8	12,5	10,8	17,5	14,9	22,5	20,3	27,5	27,3
3,0	5,7	8,0	8,0	13,0	11,2	18,0	15,4	23,0	20,9	28,0	28,1
3,5	5,9	8,5	8,3	13,5	11,5	18,5	15,8	23,5	21,5	28,5	28,9
4,0	6,1	9,0	8,6	14,0	11,9	19,0	16,3	24,0	22,2	29,0	29,8
4,5	6,3	9,5	8,9	14,5	12,3	19,5	16,9	24,5	22,9	29,5	30,7

Hat man bei der Untersuchung l Liter Gas und n ccm Säure gebraucht, so beträgt der Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas bei Anwendung von

Normalschwefelsäure $\frac{n \cdot 1700}{l}$ g NH_3,

Halbnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 850}{l}$ „ „

Zehntelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 170}{l}$ „ „

Zwanzigstelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 85}{l}$ „ „

Bei der Berechnung kann man häufig die Correctionen für Temperatur und Druck weglassen, ohne einen bedeutenden Fehler zu machen.

Zur Controlle der Scrubberthätigkeit hat Tieftrunk[1]) eine Methode beschrieben, welche weniger die absoluten Zahlen angiebt als die Grenzen, innerhalb welcher sich der Ammoniakgehalt des Gases hinter den Scrubbern bei guter Thätigkeit derselben bewegt. Die Anordnung der Apparate ist im Wesentlichen dieselbe, wie vorher beschrieben. Man ersetzt nur die Waschflasche mit Aufsatz durch einen 15 cm hohen und 2 cm weiten Absorptionscylinder, in den man 4 ccm mit Rosolsäure schwach gefärbte $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser bringt. An Stelle des Gasmessers wird ein Aspirator von 20 Liter Inhalt angewandt, welcher zur Regulirung des Wasser-

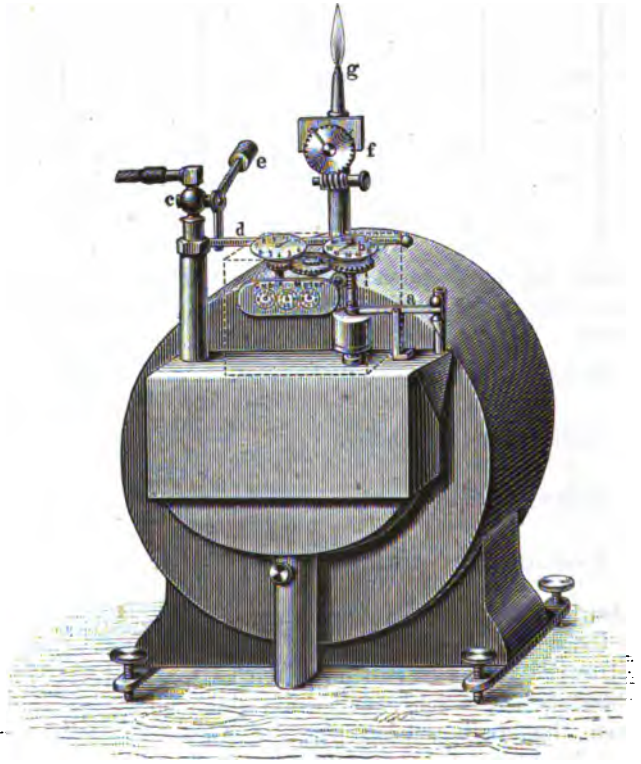
[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1878, S. 298.

abflusses mit einem Mikrometerhahn versehen ist. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases beträgt 15 bis 20 Liter pro Stunde; die dazu nöthige Stellung des Mikrometerhahnes ermittelt man durch einmalige versuchsweise Einschaltung eines Experimentirgasmessers.

Statt des Aspirators kann man sich auch eines Gasmessers mit selbstthätiger Absperrvorrichtung bedienen, welcher so eingestellt wird, dass nach einem Durchgange von 20 Liter die Absperrung eintritt.

Fig. 40 stellt einen solchen Gasmesser dar. Derselbe ist ausser mit dem Cubikmeter anzeigenden Zählwerke der gewöhnlichen Gas-

Fig. 40.



messer noch mit zwei horizontalen Zifferblättern versehen, von denen das eine links $^1/_{10}$ Liter anzeigt und bis 10 Liter geht, während das andere, *b*, eine bis 100 gehende Theilung für ganze Liter hat. Durch Drücken auf den Knopf des rechts vorn liegenden Hebels *a* wird die Verbindung des Zählwerkes mit der die Bewegung der Gasmessertrommel übertragenden Welle unterbrochen, und man kann dann durch Drehen an dem Knopfe, welcher sich auf der Achse des Zeigers auf dem Zifferblatte *b* befindet, auf 0 oder eine andere Zahl einstellen.

Ebenso kann man die horizontale Schiene *d*, welche quer durch das in der Zeichnung fortgelassene und nur punktirt angedeutete Gehäuse des Zählwerkes geht, zurückschieben und dadurch den Winkelhebel *e*, welcher mit dem Eingangshahn verbunden ist, in der gezeichneten Lage festhalten. Auf dem unter *b* befindlichen Rade sitzt ein Stift, welcher in eine Nase der Schiene *d* eingreift, letztere mitnimmt und verschiebt, so wie der Zeiger von *b* die Zahl 100 erreicht. Dadurch wird die Arretirung des Winkelhebels aufgehoben, derselbe dreht sich in Folge des an dem einen Schenkel angebrachten Belastungsgewichtes und schliesst den Eingangshahn *c*.

Will man einen solchen Gasmesser zur Untersuchung auf Ammoniak anwenden, so stellt man den Zeiger von *b* auf 80 ein, so dass also die Absperrung nach einem Gasdurchgange von 20 Liter eintritt und regulirt den Mikrometerhahn *f* so, dass in der Minute ca. 0,3 Liter Gas passiren. Wird die Untersuchung in einem Raume ausgeführt, wo die Gefahr einer etwaigen, durch (aus undichten Stellen der Betriebsapparate oder anderer Veranlassung) ausströmendes Gas herbeigeführten, Explosion nicht vorliegt und steht ferner das zu untersuchende Gas unter grösserem als atmosphärischem Drucke, so kann man sich die Regulirung der Durchgangsgeschwindigkeit des Gases erleichtern, indem man auf den Ausgangshahn *f* einen Einlochbrenner *g* schraubt, und ein- für allemal die Flammenhöhe des ausströmenden, angezündeten Gases ausprobirt. Steht das Gas unter Minderdruck, so muss es durch einen mit *f* verbundenen Sauger abgesaugt werden.

Die Schwefelsäure in dem Absorptionscylinder wird rosenroth gefärbt werden, wenn in 100 cbm Gas mehr als 34 g Ammoniak enthalten sind, denn bei der Sättigung von 4 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure sind in 20 Liter Gas 0,0068 g, also in 100 cbm $0{,}0068 \times 5000 = 34$ g Ammoniak vorhanden. Ist die Säure nicht gefärbt worden, so kann man von Neuem 20 Liter durchleiten; bei eintretender Färbung sind 17 bis 34 g Ammoniak im Gase vorhanden u. s. w.

Diese Methode hat den Vorzug, dass man die Apparate nach ihrer Einstellung ohne Beaufsichtigung lassen kann, da ja nach dem Durchgange von 20 Liter Gas entweder der Aspirator aufhört zu saugen, falls das Gas unter geringerem als atmosphärischem Drucke steht, oder die selbstthätige Absperrung des Gasmessers eintritt, sowohl bei geringerem wie grösserem als atmosphärischem Drucke des Gases.

Knublauch's Methode. Knublauch[1]) hat die Methode derartig modificirt, dass der Ammoniakgehalt nicht nur innerhalb gewisser Grenzen liegend, sondern durch eine bestimmte Zahl ausgedrückt gefunden wird. Derselbe verwendet ebenfalls einen Aspirator von 20 Liter Inhalt, giebt diesem aber eine Theilung in Liter, welche auf einem seitlich angebrachten Wasserstandsrohre sich befindet. Der Aspirator mündet unten in ein

[1]) Journ. f. Gasbel. 1881, S. 153.

Ablaufrohr mit einfachem Hahn zum Reguliren des Wasserabflusses und trägt oben einen Tubus, welcher durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen mit Glasrohr geschlossen wird. Das Glasrohr endigt dicht unter dem Stopfen und wird durch einen Gummischlauch mit dem Ableitungsrohre einer kleinen Absorptionsflasche verbunden, welche 25 ccm mit Rosolsäure gefärbte Schwefelsäure von bestimmter Concentration enthält. Man gebraucht zwei verschieden starke Säuren je nach dem Orte der Untersuchung und lässt so lange das Wasser aus dem vorher bis zur Nullmarke gefüllten Aspirator abfliessen, und zwar mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter in 3 Minuten, bis die Säure durch das Ammoniak des Gases gesättigt ist. Der Sättigungspunkt wird durch den Farbenwechsel der Absorptionsflüssigkeit in Roth erkannt. Das Volumen des gebrauchten Gases lässt sich an dem Wasserstandsglase des Aspirators ablesen. Die stärkere Säure, welche man bei den Condensatoren und vor den Scrubbern gebraucht, wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm Normalschwefelsäure auf 4,25 Liter. Eine einfache Ueberlegung ergiebt, dass sich der Ammoniakgehalt von 100 cbm Gas dann nach der Formel $\frac{1000}{V} = g\,NH_3$ berechnen lässt, wenn V die Anzahl Liter des zur Probe gebrauchten Gases bezeichnet. Die zweite, schwächere Säure, welche hinter den Scrubbern verwendet wird, stellt man aus der oben erwähnten stärkeren Säure dar durch Verdünnen derselben auf das hundertfache Volumen, z. B. von 50 ccm auf 5 Liter. Die Formel zur Berechnung des Ammoniaks ist dann $\frac{10}{V} = g\ NH_3$.

Sollte die Säure schon nach einem geringen Gasverbrauche, z. B. 3 bis 4 Liter, gefärbt werden, so wendet man zur Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmung statt 25 ccm 50 ccm Säure an; die Formeln zur Berechnung sind $\frac{2000}{V}$ resp. $\frac{20}{V} = g\ NH_3$. Genügen 20 Liter Gas nicht, um die Farbenreaction hervorzurufen, so füllt man den Aspirator von Neuem und saugt noch mehr Gas ab. Vor Beginn des Versuches entfernt man zweckmässig das, in den von den Betriebsapparaten zur Absorptionsflasche führenden Leitungen befindliche, Gas mittelst des Aspirators.

Knublauch führt das Gas aus der Absorptionsflasche mit Schwefelsäure direct in den Aspirator über, ohne vorher das Schwefelwasserstoffgas zu absorbiren, misst also das Volumen desselben mit. Abgesehen davon, dass ein Theil des Schwefelwasserstoffs von dem Wasser im Aspirator absorbirt wird, ist die zweckmässige Vergleichung in Betreff der Wirksamkeit der verschiedenen Betriebsapparate hierdurch nicht erleichtert. Es ist daher zu empfehlen, auch in diesem Falle den Schwefelwasserstoff vorher durch Bleiacetatlösung zu absorbiren. Das nach Knublauch vor dem Absorptionsgefäss einzuschaltende, mit Watte oder Glaswolle gefüllte Röhrchen, zur Zurückhaltung fester Theertheilchen

dienend, bleibt am besten fort, damit die sich ebenfalls abscheidenden Wassertheilchen nicht absorbirend auf das Ammoniak wirken können. Wenn auch der Farbenwechsel der Absorptionsflüssigkeit von Gelb in Roth nicht so plötzlich und prägnant wie angegeben ist, die gefundenen Zahlen also nicht ganz genau sind, so genügen dieselben doch in vielen Fällen dem praktischen Bedürfnisse des Gasfachmannes. Die Methode von Knublauch verlangt aber im Gegensatze zu der vorher beschriebenen von Tieftrunk, wenn sie auch genauere Resultate wie diese giebt, eine fortwährende Ueberwachung und Zuverlässigkeit des Ueberwachenden.

Fig. 41.

Kohlendioxyd. Dasselbe wird qualitativ nachgewiesen, indem man das Gas durch ammoniakalische Calciumchloridlösung leitet. Eine Trübung oder ein Niederschlag von Calciumcarbonat beweist die Gegenwart von Kohlendioxyd. Die quantitative Bestimmung wird am leichtesten und schnellsten volumetrisch ausgeführt.

Rüdorff's[1]) Apparat. Eine dreihalsige Flasche *g* trägt (Fig. 41) vermittelst eingeschliffener durchbohrter Stöpsel in der Mitte die in $^1/_{10}$ ccm getheilte Hahnbürette *P*, an der einen Seite das Manometer *M* mit dem Dreiweghahn *t*, an der anderen Seite oben den Hahn *s* mit rechtwinkelig gebogenem Glasrohr und unten ein fast bis zum Boden der Flasche

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1865, Nr. 8; Dingler's polyt. Journ. 178, 448; Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1880, S. 150; Anleitung zur Untersuchung der Industriegase von Cl. Winkler, 2. Bd., S. 116.

reichendes Rohr. Vermittelst des Dreiweghahnes *t* können sowohl die Flasche *g* wie das Manometer mit der äusseren Luft, und ferner Gefäss *g* mit dem Manometer *M* in Verbindung gesetzt werden. Letzteres ist mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, Wasser oder Schwefelsäure, vom specif. Gew. 1,300 gefüllt. Der Inhalt der Flasche *g* beträgt ungefähr 1 Liter; derselbe wird durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur bestimmt. Um den Einfluss der Temperaturschwankungen der äusseren Luft zu vermeiden, setzt man *g* in ein Gefäss mit Wasser von der Temperatur des Untersuchungsraumes. Durch eine passende, an dem oberen umgelegten Rande des Kühlgefässes befestigte Klammer wird es darin niedergedrückt und unbeweglich festgehalten. Zur Ausführung des Versuches leitet man (wenn nöthig unter Anwendung eines Aspirators) bis zum vollständigen Verdrängen der Luft Leuchtgas durch den Apparat, wozu etwa das sechsfache Volumen desselben erforderlich ist. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases ist vorher durch Bleiacetat-, Kupfersulfat- oder Silbernitratlösung zu entfernen.

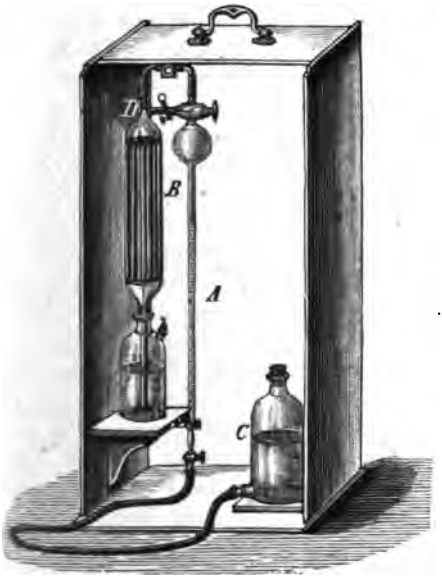
Auch können feste Reagentien (Kupfervitriolbimsstein, dessen Bereitung weiter unten beschrieben wird, oder Eisenoxydhydrat, das zur Auflockerung mit etwas Sägemehl versetzt ist) zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dienen; doch ist in diesem Falle das Ammoniak des Gases vorher durch syrupdicke Phosphorsäure, welche von Bimssteinstücken aufgesaugt ist, zu entfernen. Man schliesst diese Reagentien in U-Röhren von passender Grösse ein. — Ist die Luft vollständig aus der Flasche *g* verdrängt, so schliesst man zuerst den Ableitungshahn *t* und hierauf den Zuleitungshahn *s*. Nach ungefähr 3 Minuten hat das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen; man stellt durch momentanes Oeffnen des Hahnes *s* in dem Gefässe *g* den Druck der Atmosphäre her, was nach entsprechender Stellung des Hahnes *t* durch den gleich hohen Flüssigkeitsstand in beiden Schenkeln des Manometers angezeigt wird. Lässt man nun vorsichtig tropfenweise aus der Bürette *P* Kalilauge von 1,205 spec. Gew. einfliessen, so zeigt das Manometer zuerst Ueberdruck an, welcher sich jedoch bald in Folge der Absorption des Kohlendioxyds in Unterdruck verwandelt. Man fährt mit dem Einlassen der Kalilauge so lange fort, bis die Flüssigkeit in beiden Manometerschenkeln wieder gleich hoch steht und dieser Stand nach einigem Warten erhalten bleibt. In der Flasche *g* ist dann das absorbirte Kohlendioxyd durch ein gleich grosses, an der Bürette direct ablesbares Volumen Kalilauge ersetzt worden; der Procentgehalt des Gases an Kohlendioxyd kann hierauf unter Berücksichtigung des Inhaltes von *g* leicht berechnet werden.

Winkler's Apparat. Bequemer und schneller, wenn auch nicht ganz, so doch noch hinreichend genau, lässt sich die Bestimmung des Kohlendioxyds mit Hülfe des von Cl. Winkler[1]) modificirten Orsat-

[1]) Technische Gasanalyse von Cl. Winkler, S. 57.

apparates ausführen. Die Messröhre *A* ist in ihrem oberen Theile, welcher einen Dreiweghahn mit kleinem Gummischlauch und Quetschhahn, einen sogenannten Winkler'schen Dreiweghahn, trägt, kugelförmig erweitert, während der untere Theil, welcher am Ende mit einem einfachen Hahn versehen ist, cylindrisch gestaltet ist. Die Röhre *A* fasst von der Nullmarke, welche ein Stück über dem unteren Hahn angebracht ist, bis zum oberen Hahnschlüssel genau 100 ccm, ist aber nur in ihrem cylindrischen Theile, und zwar bis zu 5 ccm, mit einer Theilung in 0,1 ccm versehen. Das Absorptionsgefäss *B*, welches in den Hals einer tubulirten Flasche eingeschliffen, oder besser noch mittelst eines Gummistopfens darin befestigt ist, steht oben durch ein capillares, mit kurzen Gummischläuchen befestigtes, Rohr mit *A* in Verbindung; es enthält behufs Vergrösserung der absorbirenden Oberfläche ein Bündel Glasröhren und ist bis zu der an der capillaren Verengung angebrachten Marke *D* mit concentrirter Kalilauge gefüllt. *C* ist eine, Wasser enthaltende, Niveauflasche. In die mit Wasser gefüllte Messröhre *A* wird die zu untersuchende Gasprobe, welche man vorher von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit hat, übergeführt, indem man den Dreiweghahn mit der von den Absorptionsapparaten für Schwefelwasserstoff und Ammoniak kommenden Gasleitung verbindet, den unteren Hahn öffnet und die Niveauflasche senkt. Aus den eben erwähnten Absorptionsapparaten muss die Luft erst durch längeres Durchleiten des Gases verdrängt werden. Steht das zu untersuchende Gas unter Minderdruck, so muss man dasselbe durch einen Aspirator absaugen und die zu demselben führende Schlauchleitung, welche nachher mit dem Kohlensäureapparat verbunden wird, nach genügendem Absaugen von Gas dicht am Ende mit einem Quetschhahn schliessen. Im Weiteren ist die Handhabung dieses Apparates dieselbe wie bei dem früher beschriebenen von Orsat. Der untere einfache Hahn an der Messröhre soll eine scharfe Einstellung der Sperrflüssigkeit ermöglichen. Nachdem man die Flüssigkeit in *A* und *C* durch entsprechende Haltung der Niveauflasche auf gleiches Niveau

Fig. 42.



gebracht hat, schliesst man den unteren Hahn und nimmt dann erst die Ablesung vor.

Schwefelwasserstoff. Um diesen qualitativ nachzuweisen, lässt man das Gas durch eine Lösung von Bleiacetat oder über ein mit dieser Lösung getränktes Papier strömen. Eine braune oder schwarze Färbung beweist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Da die Luft in den Betriebsräumen selten von Schwefelwasserstoff frei ist, so empfiehlt es sich, das Bleiacetatpapier in ein, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes, Glasröhrchen zu bringen und letzteres durch einen Gummischlauch mit dem Ausströmungshahn zu verbinden.

Behufs quantitativer Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege saugt man das Gas vermittelst eines Aspirators oder einer Wasserstrahlpumpe durch eine Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak. Die Lösung ist in zwei Waschflaschen vertheilt und der Gasstrom so zu reguliren, dass in der zweiten Flasche nur sehr wenig Schwefelsilber ausgeschieden wird. Sehr theerreiches Gas leitet man vorher durch ein mit loser Watte gefülltes Rohr. Nachdem das Gas durch angesäuertes Wasser von Ammoniakdämpfen befreit ist, wird es mittelst eines Experimentirgasmessers gemessen. Der in der Silberlösung gebildete, aus Silbersulfid und geringen Mengen Acetylensilber bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung des Acetylensilbers auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen. Unter Entweichen von Acetylen verwandelt sich das Acetylensilber in Silberchlorid, welches durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit gelöst und ausgewaschen wird. Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure muss vorsichtig und unter Bedeckung des Trichters mit einem Uhrglase geschehen, damit man durch Spritzen keine Verluste erleide. Der nunmehr aus reinem Silbersulfid bestehende Niederschlag wird in einem Rose'schen Tiegel zuerst an der Luft und dann im Wasserstoffstrome geglüht. Von dem erhaltenen metallischen Silber entspricht:

$$1\,g\ Ag = 0{,}1578\,g\ H_2S.$$

Maassanalytisch wird der Schwefelwasserstoff mit ammoniakalischer Zinklösung bestimmt. Letztere ist $^1/_{10}$ normal und wird bereitet, indem man 3,244 g Zink in Schwefelsäure löst, mit Ammoniak versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder vollständig gelöst ist und zu 1 Liter auffüllt. Durch ein bestimmtes Volumen dieser Lösung wird das zu untersuchende Gas geleitet und der Ueberschuss des Zinks mit Natriumsulfid zurücktitrirt. Die Natriumsulfidlösung wird hergestellt durch Lösen von käuflichem krystallisirtem Natriumsulfhydrat in Wasser und Hinzufügen von Natronlauge, oder nach der von Mohr[1]) angegebenen Vorschrift durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in kohlensäurefreie Natronlange von 1,094 specif. Gew.

[1]) Mohr, Titrirmethode, 4. Aufl., S. 446.

bis zur Sättigung, Hinzufügen von so viel Natronlauge, dass der Geruch nach Schwefelwasserstoff eben verschwindet und Verdünnen zum vierfachen Volumen. Die Lösung wird in kleinen, vollständig gefüllten, mit Korkstopfen geschlossenen Gläsern aufbewahrt, welche man umgekehrt aufstellt. Beim Gebrauche verdünnt man dieselbe soweit, dass sie mit der Zinklösung ungefähr gleichwerthig ist. Ihr Titer ist häufig festzustellen, da sie sich nicht unverändert erhält, sondern sich allmälig oxydirt. Als Indicator für die beendigte Abscheidung des Zinks bedient man sich am besten des Kobaltpapieres, welches man durch Tränken von schwedischem Filtrirpapier mit einer Auflösung von 0,350 g Kobaltchlorür in 100 ccm Wasser erhält. Ein Tropfen einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung erzeugt auf diesem Papier einen scharf begrenzten grauen bis schwarzen Ring. — Zur Feststellung des Titers der Natriumsulfidlösung bringt man ein bestimmtes Volumen der Zinklösung in ein Becherglas und setzt unter Umrühren so lange je 2 ccm Natriumsulfid hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, welchen man mit einem Glasstabe aus dem Becherglase genommen hat, auf dem Kobaltpapier einen schwarzen Ring erzeugt. Zu einer zweiten Probe setzt man direct die vorhin gebrauchte, um 2 ccm verminderte, Menge der Sulfidlösung und erfährt durch weiteren, einzehntelcentimeterweisen Zusatz den genaueren Gehalt.

Um die Schwefelwasserstoffbestimmung auszuführen, bringt man in zwei mit einander verbundene Waschflaschen je 100 ccm Zinklösung und leitet das zu untersuchende Gas mit einer solchen Geschwindigkeit hindurch, dass in der zweiten Flasche nur ein geringer Niederschlag erzeugt wird. Hierauf befreit man dasselbe durch angesäuertes Wasser von Ammoniak, durch Watte von Theer und misst es in einem Gasmesser. Hat man 20 bis 30 Liter Gas durchgeleitet, so spült man die gesammte Zinklösung nebst dem Niederschlage in einen 300 ccm-Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. In 100 ccm des Filtrats bestimmt man, wie oben beschrieben, annäherungsweise und dann in weiteren 100 ccm genau den Ueberschuss des angewendeten Zinks. Durch Multiplication mit 3 erhält man die Menge der zur Bindung des Schwefelwasserstoffs gebrauchten Zinklösung, von welcher 1 ccm = 0,0017 g H_2S entspricht.

Hat man die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs selten vorzunehmen und will man daher die Anwendung des leicht veränderlichen Natriumsulfids vermeiden, so kann man auch so verfahren, dass man den Schwefelwasserstoff durch eine stark concentrirte Kali- oder Natronlösung absorbirt, den Theer in einem Watterohr zurückhält und das Gas dann durch eine essigsaure Lösung von Bleiacetat leitet, welche anzeigt, ob sämmtlicher Schwefelwasserstoff absorbirt ist und die mitgeführten Ammoniakdämpfe aufnimmt. Bei Anwendung von je 100 ccm Kalilauge in zwei Waschflaschen darf die Geschwindigkeit des Gasstromes höch-

stens 10 Liter in der Stunde betragen. Nach dem Gebrauche von 20 Liter Gas spült man die alkalische Flüssigkeit in einen 300 ccm-Kolben, füllt bis zur Marke auf und verfährt mit 100 ccm der Flüssigkeit ähnlich wie oben, aber mit dem Unterschiede, dass man jetzt so lange $^1/_{10}$-Normalzinklösung zusetzt, bis sich kein schwarzer Ring mehr auf dem Kobaltpapier zeigt. Die erstgenannte Modification des Verfahrens giebt jedoch sicherere Resultate wie die letztere und erfordert weniger Vorsicht.

Auch der Rüdorff'sche und Winkler'sche Apparat zur Bestimmung des Kohlendioxyds lassen sich zur volumetrischen Ermittelung des Schwefelwasserstoffs verwenden, wenn man in einem gemessenen Volumen des von Theer und Ammoniak befreiten Gases Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd bestimmt, ein zweites Volumen des Gases auch noch von Schwefelwasserstoff befreit und seinen Gehalt an Kohlendioxyd ermittelt.

Hat man in dem ersten Falle a Volumprocente $H_2S + CO_2$ und im zweiten b Volumprocente CO_2 gefunden, so enthalten 100 Volumina des Gases $a - \frac{(100-a)b}{100-b}$ Volumprocent H_2S. Behufs bequemerer Vergleichung der Resultate verschiedener Untersuchungen kann man die Zahlen auch auf 100 Volumina Gas beziehen, welche von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd frei sind. Auf 100 Volumina reines Gas würden dann kommen:

$$\frac{b \cdot 100}{100-b} \text{ Vol. } CO_2 \text{ und } \frac{a \cdot 100}{100-a} - \frac{b \cdot 100}{100-b} \text{ Vol. } H_2S.$$

Schwefelwasserstoff und *Kohlendioxyd.* Beide Gase lassen sich gleichzeitig gewichtsanalytisch durch Zunahme gewogener Absorptionsröhren nach einem von R. Fresenius [1]) angegebenen, hauptsächlich bei Analyse der rohen Soda angewendeten Verfahren ermitteln.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs wird Kupfervitriolbimsstein verwendet, welchen man in der Weise darstellt, dass man in einer kleinen Porcellanschale 60 g Bimsstein in erbsengrossen Stücken mit einer heissen concentrirten Lösung von 30 bis 35 g Kupfervitriol übergiesst, die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne bringt und die Schale nebst Inhalt während einiger Stunden in einem Luft- oder Oelbade, bei einer Temperatur zwischen 150 und 160°, erhitzt. 14 g dieses Präparates vermögen etwa 0,2 g H_2S aufzunehmen.

Lewis T. Wright [2]) verwendet statt des Kupfervitriolbimssteins Kupferphosphat. Derselbe mischt unter starkem Umrühren die Lösungen von 900 g zweibasischem Natriumorthophosphat in 4,5 Liter

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, S. 505; Bd. II, S. 308.
[2]) Journal of Gas Ligthing 1885, p. 1061.

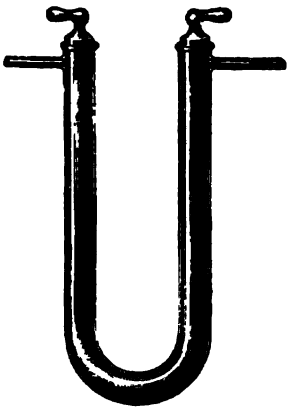
Wasser und von 1130 g Kupfervitriol in 7 Liter Wasser mit einander, lässt den entstehenden hellblauen Niederschlag von Kupferphosphat absitzen, wäscht ihn durch Decantiren aus, trocknet ihn im Wasserbade und bringt ihn dann durch Zerkleinern in geeignete Form.

Ein sehr wirksames Absorptionsmittel erhält man auch, wenn man fein gepulvertes, von Chloriden und Nitraten freies Mangansuperoxyd mit so viel syrupdicker Phosphorsäure verreibt, dass eine schwach feuchte poröse Masse entsteht.

Die Absorption des Kohlendioxyds geschieht durch grobkörnigen Natronkalk. Wright empfiehlt, denselben vor der Verwendung während 12 bis 18 Stunden dem Einflusse einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft auszusetzen, um seine Absorptionsfähigkeit zu erhöhen.

Zum Gebrauche bringt man die erwähnten Reagentien in U-Röhren, welche am besten mit Hahnstopfenverschluss [1]), deren Einrichtung aus nebenstehender Fig. 43 hervorgeht, versehen sind. Die Reihenfolge der U-Röhren je nach ihrer Füllung ist folgende: 1) lose Watte, um die Theer- und Wasserbläschen zurückzuhalten; 2) Bimssteinstückchen, welche mit syrupdicker Phosphorsäure getränkt sind, behufs Absorption des Ammoniaks; 3) Calciumchlorid, welches einige Stunden lang im Sand- oder Luftbade bei etwa 200° getrocknet ist und zur Trocknung des Gases dient; dasselbe darf nicht alkalisch reagiren und also kein Kohlendioxyd zurückhalten; 4) Kupfervitriolbimsstein; 5) Calciumchlorid zur Aufnahme der etwa aus 4) entweichenden Wasserdämpfe; 6) Natronkalk zur Aufnahme von Kohlendioxyd, deren Fortschreiten in dem Rohre sich leicht aus der Erwärmung desselben beurtheilen lässt; 7) Calciumchlorid behufs Absorption der aus 6) kommenden Wasserdämpfe, und 8) Calciumchlorid zum Schutze von 7) gegen Feuchtigkeit, welche aus dem nachfolgenden, zum Messen des verwendeten Gasvolumens dienenden Experimentirgasmesser eindringen könnte. Die Grösse der Röhren, besonders von 4) und 6), ist nach dem zu erwartenden Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd und nach dem anzuwendenden Gasvolumen zu bemessen. In der Regel genügen Röhren von 15 bis 20 cm Höhe; nöthigenfalls muss man je zwei Röhren mit derselben Füllung anwenden. Die Gewichtsdifferenz von 4 + 5 vor und nach dem Versuche ergiebt den Gehalt an Schwefelwasserstoff, diejenige von 6 + 7 die Menge des Kohlendioxyds.

Fig. 43.



[1]) R. Muencke, Chemikerzeitung 1883, Nr. 20.

Ein Uebelstand dieser Methode besteht darin, dass die porösen Absorptionsmittel auf ihrer Oberfläche Kohlenwasserstoffe verdichten. Diesen Fehler kann man dadurch vermeiden, dass man entweder vor Anstellung des Versuches längere Zeit gereinigtes, von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd freies, Gas durch die Röhren leitet, bis das Gewicht derselben constant geworden ist und sie dann mit Gas gefüllt wägt; oder dass man nach Beendigung des Versuches eine Zeit lang trockene Luft durch die Absorptionsapparate saugt, um die condensirten Dämpfe wieder zu entfernen. Ein geringerer Fehler entsteht ferner durch das vom Natronkalk absorbirte Cyan, dessen Bestimmung in der Weise geschehen kann, dass man eine gemessene, von Ammoniak befreite, Quantität Gas durch ein Rohr mit Natronkalk strömen lässt, das absorbirte Cyan durch nachheriges Erhitzen des Natronkalkes in einem Verbrennungsrohre in Ammoniak überführt und letzteres mittelst titrirter Säure bestimmt.

Theer. Zum qualitativen Nachweis desselben lässt man das Gas gegen ein in etwa 2 cm Entfernung von der Ausströmungsöffnung gehaltenes Blatt weisses Papier strömen, auf welchem sich bei Anwesenheit von Theer binnen kurzer Zeit ein brauner bis schwarzer Fleck zeigt.

Fig. 44.

Zur quantitativen Bestimmung ist von Tieftrunk [1]) eine Methode angegeben worden. Der Glascylinder *a* (Fig. 44) hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* oder durch ein übergestreiftes Gummiband luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt

[1]) Cl. Winkler, Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, 2. Bd., Seite 51.

vermittelst eines kurzen Stückes Gummischlauch das fast bis zum Boden des Gefässes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken aus Messingblech, welche mit mehreren, 5 mm von einander entfernten, Reihen von Durchbohrungen von 1,5 mm Weite versehen sind. Beim Gebrauche wird das Gefäss *a* so weit mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Durchbohrungen wird der Theer mechanisch zurückgehalten; die letzten kleinen Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulirte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff des zu untersuchenden Gases aufnimmt. Vor dem Gebrauche muss man 10 Minuten lang Gas durch die Flasche strömen lassen, um die Oberflächenanziehung und Condensationswirkung zu erschöpfen. Von *p* führt ein Gummischlauch zu einem Gasmesser und einer dahinter befindlichen Wasserstrahlpumpe, welche das Ansaugen des Gases bewirkt.

Der Apparat wird direct an der Entnahmestelle des Gases angebracht, oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben durch ein gewogenes, nach dem Apparate zu geneigtes Glasrohr verbunden, welches nach Beendigung des Versuches wieder gewogen wird. Je nach dem Orte der Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases verschieden zu wählen. Vor den Condensatoren lässt man 250 Liter Gas mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 Liter in der Stunde, vor und nach den Scrubbern 500 Liter mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 Liter den Apparat durchströmen.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit die Glocken durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35° Tr. so weit wie möglich von dem anhaftenden Theer, um denselben dem im Gefässe *a* befindlichen hinzuzufügen, lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhülfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, sobald man nach dem Durchlaufen der überstehenden Flüssigkeit den Theer selbst auf das Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsiccator und wägt darauf.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt worden ist, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine tarirte Glasschale tropfen und verdunstet dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gewicht des zurückbleibenden Theers wird, ohne die geringe Menge der beim Verdunsten mitverflüchtigten Dämpfe zu berücksichtigen, zu dem vorhin gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften bleibt, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden

ist und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates. Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate sind zweckmässig in Kilogrammen pro 1000 cbm Gas anzugeben.

Frische Reinigungsmasse. *Uebersicht.* Zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff benutzt man in Deutschland fast ausschliesslich Eisenoxydhydrat in Form von Raseneisenerz, welches man behufs Auflockerung mit Sägespänen versetzt. Die Güte des Reinigungsmaterials, des Eisenerzes hängt ab von seinem grösseren oder geringeren Gehalte an Eisenoxydhydrat und von seiner physikalischen Beschaffenheit. Ein lockeres, sehr poröses Erz eignet sich wegen der grösseren Oberfläche, welche es dem Gase darbietet, besser als ein festes und dichtes, welches der Zerkleinerung bedarf. In der Regel enthalten recht lockere Rasenerze viel organische Substanz in Form von Pflanzenresten. Für die chemische Analyse kommt hauptsächlich in Betracht die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Hydratwassers, der organischen Substanz, des Eisenoxyd- und des Eisenoxydulgehaltes.

Feuchtigkeit. Man trocknet 30 bis 50 g des sorgfältig gezogenen Durchschnittsmusters in einem grösseren Porcellantiegel in einem durch Wasserdampf geheizten Trockenschranke, oder in einem Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte und bestimmt die Gewichtsabnahme.

Um für die ferneren Bestimmungen eine gute Durchschnittsprobe zu haben, trocknet man eine grössere Quantität von 200 bis 300 g so weit, dass sich das Erz gut zerreiben lässt, siebt durch ein grobes Sieb die gröbsten Theile ab, zerkleinert diese besonders und vereinigt sie mit dem Durchgesiebten. Von der gut gemischten Masse nimmt man eine kleinere Probe, zerreibt dieselbe in einem Achatmörser, benutzt 2 bis 3 g zur Bestimmung der noch vorhandenen Feuchtigkeit in vorhin beschriebener Weise und bringt die gefundene Feuchtigkeit bei den zu den folgenden Bestimmungen abzuwägenden Mengen in Anrechnung.

Hydratwasser und organische Substanz. a) Ermittelung aus dem Glühverlust. 2 bis 3 g des feinen Pulvers erhitzt man in einem Platintiegel über einem Bunsenbrenner zuerst gelinde, später stärker. (Die letzten Reste der organischen Substanz lassen sich häufig, namentlich bei stark mit Pflanzenresten durchsetzten Erzen, nur schwer verbrennen.) Man lässt den Tiegel erkalten, befeuchtet den Inhalt desselben vorsichtig mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder einer reinen Ammoniumnitratlösung, verdunstet auf dem Wasserbade bis zur Trockne und erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst sehr gelinde, später stärker bis zum Glühen. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis der Tiegel ein constantes Gewicht zeigt. Enthält das Erz Calciumcarbonat, so

befeuchtet man nach Zerstörung der organischen Substanz und Austreibung des Hydratwassers den Tiegelinhalt mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung, trocknet vorsichtig im Luft- oder Wasserbade und erhitzt sehr schwach über der Flamme bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze.

Zu berücksichtigen ist; dass das Eisenoxydul des Erzes durch das Glühen in Oxyd übergeführt wird. Man berechnet daher das später zu ermittelnde Oxydul auf Oxyd und addirt die Differenz beider Zahlen zu dem vorhin erhaltenen Resultate.

b) Ermittelung aus der Elementaranalyse. Da die organische Substanz meistens humusartiger Natur ist, so lässt sich die Menge derselben annähernd feststellen, indem man das Erz der Elementaranalyse unterwirft und nach Fr. Schulze[1]) für 58 Theile gefundenen Kohlenstoff 100 Thle. Humussubstanz berechnet. Von dem gefundenen Kohlenstoff muss, wenn die angewandte Methode der Elementaranalyse dieses erfordert, der in etwa vorhandenen Carbonaten enthaltene in Abzug gebracht werden. Zur Bestimmung der letzteren eignet sich die von Fresenius modificirte Kolbe'sche Methode[2]). Man behandelt das in einem, mit durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen, Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt unter etwas Wasser befindliche Erz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr mit Trichteraufsatz eingeführt wird, erhitzt schwach zum Sieden, leitet die kohlendioxydhaltigen Dämpfe durch ein rechtwinkelig umgebogenes Rohr mit Kugelerweiterung in ein U-Rohr, welches in seiner Biegung etwas Calciumchlorid enthält, darauf durch eine Reihe von U-Röhren, welche dieselbe Füllung haben wie die auf S. 156 u. 157 beschriebenen zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und des Kohlendioxyds (mit Fortlassung des Phosphorsäure enthaltenden Rohres) und verdrängt die letzten Reste des Kohlendioxyds durch Hindurchsaugen von gereinigter Luft. Die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres und des darauf folgenden Calciumchloridrohres ergiebt den Gehalt an Kohlendioxyd.

c) Prüfung auf Humussäure nach Fresenius[3]). Eine grössere Menge des Erzes wird mit reiner Kalilauge gekocht, bis es sich in eine flockige Masse verwandelt hat; man filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammoniak hinzu und filtrirt den entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und setzt neutrales Kupferacetat hinzu. Der etwa entstehende bräunliche Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer wird abfiltrirt und enthält nach dem Trocknen bei 140° 42,8 Proc. Kupferoxyd. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit Ammonium-

[1]) Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 47, 241.
[2]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. I, S. 449.
[3]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. II, S. 220.

carbonat versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat. Ein beim Erhitzen entstehender bläulichgrüner Niederschlag zeigt quellsaures Kupferoxyd an, welches bei 140° getrocknet wird und 74,12 Proc. Kupferoxyd enthält.

Eisenoxyd und *Eisenoxydul.* 2,5 g des feingepulverten Erzes glüht man gelinde in einem Platintiegel, bis der grösste Theil der organischen Substanz zerstört ist, bringt den Rückstand in eine Porcellanschale, übergiesst ihn mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Lösung des Eisens erfolgt ist. Nach dem Hinzufügen von etwas Kaliumchlorat dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne. Schwerlösliche Eisenerze bringt man nach dem Glühen in eine Kochflasche, digerirt sie bei gelinder Wärme, welche nicht bis zum Sieden gesteigert werden darf, mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und spült nach erfolgter Lösung den Kolbeninhalt in eine Porcellanschale.. Nach dem Abdampfen und Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure, lässt einige Zeit stehen, verdünnt mit heissem Wasser und filtrirt in einen 250 ccm-Kolben. Auf dem Filter bleiben Sand, Thon und abgeschiedene Kieselsäure zurück, welche im Platintiegel geglüht und hierauf gewogen werden. Man füllt bis zur Marke, schüttelt gut durch und bestimmt in 100 ccm der Flüssigkeit (welche 1 g Substanz entsprechen) mittelst Chamäleon- oder Zinnchlorürlösung das Eisenoxyd. Bezüglich der Ausführung dieser Methoden, sowie der Bereitung der titrirten Lösungen müssen wir auf den Abschnitt „Eisen" dieses Werkes verweisen.

Durch die oben beschriebene Behandlung des Eisenerzes hat man den Gesammtgehalt an Eisen ermittelt. Will man die Menge des Oxyds und des Oxyduls feststellen, so erwärmt man 2,5 g der Probe in einem 250 ccm-Kolben mit etwas Wasser auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd. Nachdem die Luft aus dem Kolben verdrängt ist, setzt man Chlorwasserstoffsäure, nöthigenfalls rauchende, hinzu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Eisens, was ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde in Anspruch nimmt. Man lässt im Kohlensäurestrome erkalten, füllt zu 250 ccm auf, schüttelt um und lässt einige Zeit absitzen. Von der überstehenden Flüssigkeit titrirt man 100 ccm mit Zinnchlorür. Man erhält dadurch das Eisen, welches als Oxyd vorhanden ist. Die Differenz zwischen diesem und dem vorher ermittelten Gehalt entspricht dem Eisen des Oxyduls.

Prüfung (der Eisenerze) auf Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff. Da die Wirksamkeit eines Eisenerzes nicht allein von seinem Gehalte an Eisenhydroxyd, sondern auch von seiner physikalischen Beschaffenheit, seiner Porosität abhängt, so empfiehlt sich eine praktische Prüfung der Eisenerze auf die Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff und auf das Abscheidungsvermögen von Schwefel

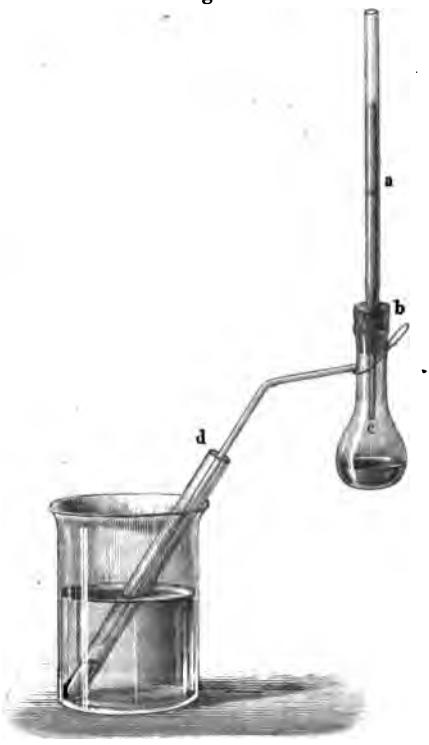
aus nicht gereinigtem Leuchtgase. Der von Knublauch[1]) zu diesem Zwecke vorgeschlagene Apparat besteht aus fünf verticalen eisernen Röhren, welche durch leicht lösbare Verschraubungen neben einander in ein horizontales Rohr eingesetzt werden können. Dieselben haben eine lichte Weite von 45 bis 50 mm, eine Höhe von 55 bis 60 cm und fassen je circa $^3/_4$ kg Masse. Unten sind die Rohre mit Drahtnetz verschlossen, oben mit Hähnen versehen. Von letzteren führen Schlauchverbindungen, welche am Ende ein Stück Glasrohr führen, in ein Gefäss mit Wasser. Das horizontale Rohr steht mit der zu den Reinigungsapparaten der Gasanstalt führenden Gasleitung in Verbindung, während die verticalen Rohre zur Aufnahme der zu prüfenden Massen dienen und je nach der Zahl dieser entweder einzeln oder alle benutzt werden. Die zu vergleichenden Proben der Erze werden zerkleinert und vermittelst Durchsieben durch mehr oder weniger feine Siebe auf gleiche Korngrösse gebracht. Behufs Auflockerung versetzt man 1 kg derselben mit 100 g Sägemehl und füllt die verticalen Röhren mit den verschiedenen gut gemischten, vorher etwas angefeuchteten Massen. Man lässt das Schwefelwasserstoff enthaltende Leuchtgas durchstreichen und regulirt den Gasstrom nach den durch das Gefäss mit Wasser entweichenden Gasblasen. Eine Verstopfung in irgend einem Rohre lässt sich durch das Aufhören der aus demselben kommenden Gasblasen erkennen. Nach drei- bis fünfmaligen, je 24 Stunden dauerndem Durchleiten, nach vollständiger Sättigung der Masse, breitet man den Inhalt der Rohre auf Papier aus, lässt 24 Stunden an der Luft regeneriren, wodurch die entstandenen Schwefelverbindungen des Eisens unter Abscheidung von Schwefel und Rückbildung von Eisenhydroxyd zersetzt werden. Man kann das Verfahren der Sättigung mit Schwefelwasserstoff noch einige Male (drei- bis viermal) mit der regenerirten Masse wiederholen. Nach jedem Versuche nimmt man eine kleine Probe derselben und bestimmt darin nach der bei der Untersuchung der gebrauchten Reinigungsmasse unten beschriebenen Methode den Gehalt an Schwefel. Nach der grösseren oder geringeren Menge des letzteren lässt sich ein Urtheil über den Wirkungswerth der betreffenden Erze fällen. Zu diesen Versuchen hält man sich zweckmässig ein Erz von bekannter Qualität vorräthig, welches man immer, damit man unter denselben Bedingungen arbeitet, zugleich mit den neuen, zu untersuchenden Massen probirt und damit vergleicht.

Regenerirte Reinigungsmasse. *Uebersicht.* Die Untersuchung derselben giebt Aufschluss über die Güte des Materials, über die wahrscheinliche Wirkungsdauer, und die Wirksamkeit der vorhergehenden Reinigungsapparate, der Condensatoren und Scrubber. Je mehr Schwefel die Masse nach dem jedesmaligen Gebrauche enthält, desto

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung, 1882, S. 806.

besser ist dieselbe. Ein hoher Gehalt an Schwefel, Cyanverbindungen des Eisens und Ammoniumsalzen und in Folge dessen niedriger an Eisenoxyd, erschwert die Regenerirungsthätigkeit und die Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff, erhöht die Häufigkeit und Grösse der Regenerirungsarbeit und lässt zu einem gewissen Zeitpunkte den Ersatz der alten Masse durch neue vortheilhaft erscheinen. Ist die Menge der Ammoniumsalze — Sulfat und Rhodanid — verhältnissmässig gross, so deutet dies auf schlechte Reinigung des Gases in Condensatoren und Scrubbern. Am wichtigsten sind die Bestimmungen von Schwefel, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Cyanverbindungen des Eisens, welche grösstentheils als Berlinerblau [$Fe_7(CN)_{18}$] oder als Ammoniakverbindung desselben [$Fe_7(CN)_{18}, 6NH_3, 9H_2O$] vorhanden sind, von Ammonsulfat und Ammonrhodanid.

Fig. 45.



Feuchtigkeit. Hierfür gelten die bei der Analyse des Rasenerzes (S. 160) gegebenen Vorschriften. Zweckmässig verwendet man zum Trocknen ein mit Wasserdampf geheiztes Luftbad.

Schwefel. Derselbe wird durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff bestimmt. Man bedient sich dazu der etwa 0,9 cm weiten, 14 cm langen Glasröhre *a* (Fig. 45), welche in ihrem unteren, $^1/_3$ der ganzen Länge des Rohres betragenden Theile zu einer etwa 0,2 cm weiten Spitze ausgezogen ist. Wo der weite Theil von *a* in den engeren übergeht, befindet sich ein lockerer Pfropfen von feiner Glaswolle und darüber ein solcher von ausgeglühtem Asbest. Das Rohr *a* wird mittelst des durchbohrten Korkes *b* in dem Halse des gewogenen Kölbchens *c* befestigt. Letzteres hat ungefähr 25 ccm Inhalt und trägt an seinem Halse ein seitliches, abwärts gebogenes Glasröhrchen, welches in das trockene, in ein Becherglas mit Wasser gestellte, als Vorlage dienende Reagensglas *d* hineinragt. In die Röhre *a* bringt man 2 bis 3 *g* der fein gepulverten, sorgfältig getrockneten Masse und übergiesst sie mit ca. 10 ccm frisch-

destillirtem, reinem Schwefelkohlenstoff. Ist derselbe in das Kölbchen *c* abgelaufen, so destillirt man ihn im Wasserbade vorsichtig bei 70 bis 80° in das Reagensglas *d* ab und übergiesst damit von Neuem die Substanz. Diese Operation wiederholt man ungefähr sechsmal. Der in dem Kölbchen nach der Destillation zurückbleibende Schwefel wird eben bis zum Schmelzen erhitzt und, nach dem Verdrängen der Schwefelkohlenstoffdämpfe im Kölbchen durch einen trockenen Luftstrom, gewogen.

War die Reinigungsmasse theerhaltig, was allerdings bei einem gut geleiteten Betriebe nicht vorkommt, so ist auch der extrahirte Schwefel theerhaltig und seine Bestimmung gelingt nur durch Ueberführung in Schwefelsäure, welche auf zwei Weisen ausgeführt werden kann:

α) Man bringt einen aliquoten, fein gepulverten Theil desselben in einen geräumigen Kolben, oxydirt mit rother, rauchender Salpetersäure, welche man in kleinen Portionen durch einen Trichter eingiesst und erhitzt auf einem Wasserbade längere Zeit bei 70 bis 80°, zuletzt bis zum Sieden. Ist sämmtlicher Schwefel gelöst, so wird die Lösung auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Reste eingedampft und mit Salzsäure übergossen; man dampft von Neuem ein, bis die Salpetersäure zerstört ist und bestimmt die Schwefelsäure in bekannter Weise durch Fällen mit Baryumchlorid.

β) Man mengt einen Theil des Schwefels in einer 40 bis 50 cm langen Röhre mit einem Gemische von 1 Theil Kaliumchlorat und 6 bis 8 Thln. Natriumcarbonat, bringt vor diese Mischung noch 1 Theil desselben Gemenges und erhitzt in einem Verbrennungsofen, allmälig von vorn nach hinten vorgehend. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, löst in verdünnter Salzsäure, filtrirt die vom Glase herrührende Kieselsäure ab und bestimmt in dem Filtrate die Schwefelsäure.

Glührückstand. Man erhitzt 2,5 g der zu prüfenden Masse in einem Porcellantiegel anfänglich sehr schwach über einem Bunsenbrenner, so dass der Schwefel eben anfängt zu verdampfen und sich nachher entzündet; später erhitzt man stärker und zerdrückt die zurückgebliebene zusammenhängende Masse mit einem Platindrahte, um die Verbrennung der organischen Substanz und die Zersetzung von gebildetem Eisensulfat zu befördern. Nachdem man etwa $^1/_2$ Stunde bei nicht allzu hoher Temperatur unter zeitweisem Umrühren erhitzt hat, lässt man erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt vorsichtig mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst schwach, nachher stärker und wiederholt diese Operation, bis der Tiegelinhalt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

Es bleiben nach dem Glühen zurück das gesammte Eisen als Eisenoxyd, Sand, Thon und Kieselsäure als Hauptbestandtheile und in geringer Menge Kalk, Alkalien, Phosphorsäure u. s. w., sowie ein wenig Schwefel-

säure. Die quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile geschieht nach den gewöhnlichen analytischen Methoden.

Gesammteisengehalt mit Einschluss des an Cyan gebundenen. Man behandelt den vorhin erhaltenen Glührückstand mit Salzsäure und verfährt, um schliesslich mit Zinnchlorür titriren zu können, wie bei der Bestimmung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls im Rasenerze angegeben ist.

Eisenoxyd wird gleichfalls wie beim Rasenerze gefunden, indem man 2,5 g Masse im Kohlendioxydstrom auflöst und mit Zinnchlorür titrirt.

Das an Cyan gebundene Eisen berechnet man aus dem Cyangehalte der Masse, da dieses bis auf zu vernachlässigende Mengen an Eisen gebunden ist. Nach der Formel $(CN)_{18}Fe_7$ entsprechen 1 g CN = 0,83645 Fe.

Eisenoxydul. Dasselbe ergiebt sich, wenn man von dem Gesammteisengehalte das an Cyan gebundene sowie das als Oxyd vorhandene abzieht.

Cyan. Die Bestimmung desselben beruht auf der Zerlegung der Cyanverbindungen durch Quecksilberoxyd und Ueberführung des Cyanids des Quecksilbers in das des Silbers [1]). Die Methode, das Berlinerblau durch Kaliumhydroxyd zu zerlegen und das entstandene Kaliumeisencyanür durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, lässt sich nicht ausführen, weil durch Kali auch organische, humusartige Substanzen in Lösung gehen, welche ebenfalls oxydirt werden. Es ist auch nicht räthlich, etwa das Kaliumeisencyanür wieder in Berlinerblau zurückzuführen, da sich letzteres durch Auswaschen schlecht rein gewinnen lässt und nicht immer gleichmässig zusammengesetzt ist.

4 g der fein gepulverten Reinigungsmasse werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 6 bis 8 g, in Wasser fein zerriebenem Quecksilberoxyd und so viel Wasser zusammengebracht, dass der Kolben bis etwas über die Hälfte gefüllt ist. Man erhitzt 10 bis 15 Minuten zum Sieden, lässt, sobald die grüne Farbe der Flüssigkeit in eine gelbbraune verwandelt und somit die Zersetzung der Ferrocyanverbindungen beendet ist, erkalten, füllt bis zur Marke auf und giebt noch 2,5 ccm Wasser hinzu, welche dem Volumen der festen Substanzen im Kolben entsprechen. Nachdem man umgeschüttelt hat, filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. 50 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) bringt man zur Zersetzung des Quecksilbercyanids durch Schwefelwasserstoff in einen 300 ccm-Kolben, fügt 3 bis 4 g in Ammoniak gelöstes krystallisirtes Zinksulfat und darauf so viel Ammoniak hinzu, dass die Lösung vollkommen klar erscheint; hierauf versetzt man in kleinen Portionen mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, wodurch ein bräunlicher

[1]) Rose-Finkener, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 810, 808.

Niederschlag entsteht, welcher beim Umschütteln schwarz wird und sich bald zu Boden setzt. Man fährt mit dem Zusatze des Schwefelwasserstoffwassers fort, bis in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit eine weisse Fällung von Zinksulfid erzeugt wird, und demnach sämmtliches Quecksilbercyanid zersetzt ist, füllt dann bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrate werden 150 ccm, entsprechend 1 g der angewandten Substanz, in ein Becherglas pipettirt und mit einer überschüssigen Menge gelösten Silbernitrats versetzt. Man verwendet letzteres am besten in Form einer Lösung von bekanntem Gehalte ($^1/_{10}$-Normallösung), da man die Menge des Cyans und des nöthigen Silbers einigermaassen nach dem mehr oder weniger häufigen Gebrauche der Masse schätzen kann. Die mit Silbernitrat versetzte Flüssigkeit säuert man mit verdünnter Salpetersäure schwach an; es entsteht dadurch ein rein weisser Niederschlag von Silbercyanid, welcher sich beim Umrühren zusammenballt und in kurzer Zeit absetzt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen trocknet man den Niederschlag und glüht ihn darauf eine Viertelstunde im Porcellantiegel. Aus dem hinterbleibenden metallischen Silber ist der Cyangehalt und aus diesem das Berlinerblau zu berechnen. 1 g Ag = 0,24132 g CN = 0,20185 g Fe im Berlinerblau.

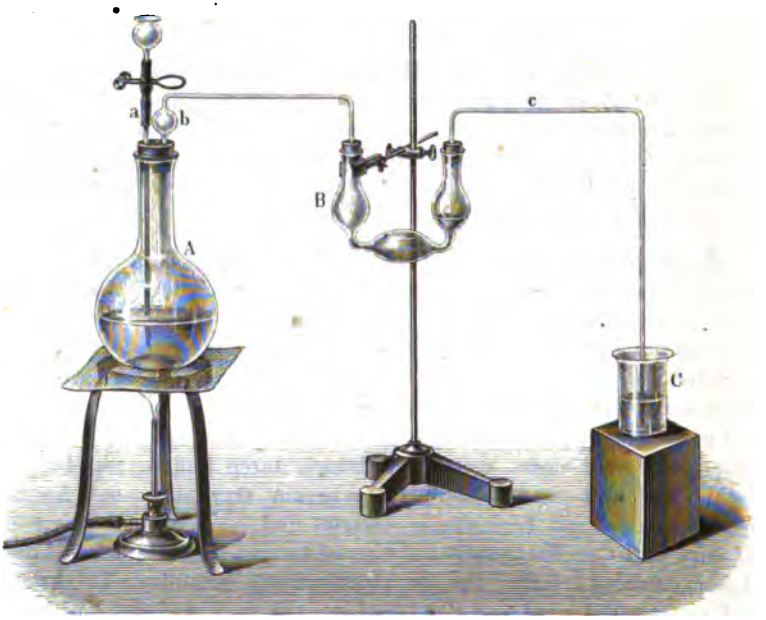
Ammoniumsulfat und -Rhodanid. Man lässt 5 g Substanz 1 bis 2 Stunden in einem $^1/_2$-Literkolben unter häufigem Umschütteln stehen, füllt dann bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Filter. Die Flüssigkeit hat häufig Neigung, trübe durch das Filter zu laufen, was durch vorheriges mehrstündiges Erwärmen der Substanz im Wasserbade beseitigt werden kann. In 100 ccm des Filtrats (= 1 g Masse) bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen bis zum Sieden die Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid, während man andere 100 ccm zur Oxydation des Ammonrhodanids zuerst mit Bromwasser versetzt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure und dem Vertreiben des überschüssigen Broms durch Erhitzen, mit Baryumchlorid fällt. Der im zweiten Falle gefundene Ueberschuss von Baryumsulfat wird auf Rhodanwasserstoff resp. Ammoniumrhodanid berechnet:

1 g $BaSO_4$ = 0,42041 g H_2SO_4 = 0,56661 g $(NH_4)_2SO_4$,
1 g $BaSO_4$ = 0,25340 g HCyS = 0,32650 g NH_4CyS.

Ammoniak. Man bedient sich zur Bestimmung desselben des nebenstehenden, in Fig. 46 (a. f. S.) dargestellten Apparates. Der Kolben *A* fasst ca. 250 bis 300 ccm und dient zur Aufnahme von 2 bis 3 g Reinigungsmasse, welche durch Destillation mit Kalkmilch oder mit in Wasser aufgeschlämmtem, vorher frisch geglühtem Magnesiumoxyd zersetzt werden. Zum Einfüllen eines der beiden Reagentien dient die Trichterröhre *a*, welche fast bis zum Boden des Kolbens reicht und durch Quetschhahn abgeschlossen ist. (Da die Ammoniakentwickelung erst beim Erhitzen

eintritt, so kann die Beschickung des Kolbens auch ohne das Trichterrohr vorgenommen werden.) Die beim Erhitzen des Kolbens auftretenden Destillationsproducte entweichen durch das rechtwinkelig gebogene, unten schief abgeschnittene, mit kugeliger Erweiterung versehene Rohr *b* in die Peligot'sche Vorlage *B*. Dieselbe enthält 20 bis 25 ccm Halbnormalschwefelsäure oder, bei geringem Ammoniakgehalt, Zehntelnormalsäure, welche mit so viel Wasser verdünnt wird, dass die mittlere Kugel durch Flüssigkeit eben abgesperrt ist. Von *B* führt das Rohr *c* zu dem etwas Wasser enthaltenden kleinen Becherglase *C*, in welchem die durch den Gasstrom etwa mit fortgerissenen Säuretheile aufgefangen werden. Sind aus dem etwa bis zur Hälfte gefüllten Kochkolben *A* ungefähr $^2/_3$ der

Fig. 46.



Flüssigkeit abdestillirt, so öffnet man den Quetschhahn oder lüftet, wenn das Trichterrohr fehlt, den Kautschukstopfen im Halse von *A* und lässt erkalten. Hierauf spült man den Inhalt von *B* und *C* in ein Becherglas und titrirt die nicht durch Ammoniak neutralisirte Säure mit Normalalkali. 1 ccm $^1/_2$-Normalsäure = 0,0085 g NH_3, 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure = 0,0017 g NH_3. Man erhält nach diesem Verfahren sowohl das an Schwefelsäure und Rhodanwasserstoffsäure als auch das an Berlinerblau gebundene Ammoniak.

Hydratwasser und organische Substanz werden, als der bei der Zusammenstellung der Resultate an 100 fehlende Rest, in Rechnung gestellt.

Kalk als Reinigungsmasse. Der in Deutschland nur noch sehr selten, in England noch häufiger als Reinigungsmasse zur Verwendung gelangende Aetzkalk wird von englischen Gastechnikern durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure geprüft[1]). Ein geringer oder grösserer Rückstand an unlöslichen Substanzen lässt auf den geringeren oder grösseren Werth als Reinigungsmaterial schliessen.

Die Güte hängt nur von dem Gehalte an Calciumoxyd ab, welches man mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, indem man 10 g Kalk in einer Reibschale mit Wasser löscht, mit 10 procentiger Zuckerlösung verreibt, unter Anwendung derselben Lösung in einen $^1/_2$-Literkolben spült und bis zur Marke auffüllt. Nachdem man 24 Stunden unter häufigem Umschütteln hat stehen lassen, filtrirt man durch ein trockenes Filter ab und titrirt 50 ccm des Filtrates mit Normalschwefelsäure unter Zusatz von Lackmus als Indicator. Multiplicirt man die verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2,8, so erhält man den Gehalt an Calciumoxyd in Procenten ausgedrückt.

Gas- oder Ammoniakwasser. *Uebersicht.* Der Werth des in den verschiedenen Betriebsapparaten gewonnenen Gaswassers hängt von seinem Gehalt an Ammoniak ab und wird meistens nur nach dem mittelst Aräometer ermittelten specifischen Gewichte der Flüssigkeit beurtheilt. Diese Methode ist jedoch gänzlich zu verwerfen, weil der Ammoniakgehalt nicht proportional dem specifischen Gewichte wächst.

Das Gaswasser besteht zum grössten Theile aus Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, „flüchtiges Ammoniak", zu geringeren Theilen aus solchen mit Chlorwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Schwefelsäure, Unterschwefligsäure, Cyanwasserstoffsäure u. s. w., „fixes Ammoniak".

Zur Controlle und Beurtheilung des Betriebes der Gasanstalt sind ausreichend die Bestimmung des Gesammtammoniaks, des flüchtigen wie des fixen Ammoniaks, des Kohlendioxyds, des Schwefelwasserstoffs und des Gesammtschwefels. Zur Ermittelung dieser Bestandtheile wägt man 100 ccm Gaswasser in einem $^1/_2$-Literkolben ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und entnimmt von dieser Flüssigkeit die zu den einzelnen Bestimmungen erforderlichen Mengen.

Gesammtammoniak. a) Bestimmung durch Destillation. Man bedient sich des bei der Untersuchung der Reinigungsmasse, S. 167, beschriebenen Verfahrens. 50 ccm des verdünnten (10 ccm des ursprünglichen) Gaswassers destillirt man nach Zusatz einer genügenden Menge Magnesia. Zur Absorption des ausgetriebenen Ammoniaks sind meistens 25 ccm Normalschwefelsäure ausreichend. 1 ccm Normalschwefelsäure = 0,017 g NH_3.

b) Bestimmung mittelst des Knop'schen Azotometers. Diese Methode beruht auf der Zersetzung der wässerigen Lösung eines Ammoniaksalzes durch Natriumhypobromit, wodurch sämmtlicher Stick-

[1]) King's Treatise on Coal-Gas.

stoff des Ammoniaks als Stickstoffgas entwickelt wird und in einer Bürette gemessen werden kann.

Zur Bereitung der Natriumhypobromitlösung (Brom-Natronlauge) löst man 80 g Natriumhydroxyd in Wasser, verdünnt nach dem Erkalten zu 1 Liter und fügt unter kräftigem Umschütteln 20 ccm Brom hinzu. Die Lösung ist vor Licht geschützt in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Der zur Ausführung des azotometrischen Verfahrens dienende von P. Wagner[1]) modificirte Apparat ist in Fig. 47 abgebildet. Das aus

Fig. 47.

Glas bestehende Zersetzungsgefäss *A* hat circa 200 ccm Inhalt und enthält auf dem Boden festgeschmolzen das kleine, etwa 20 ccm fassende Glascylinderchen *a*. Der Hals von *A* ist innen rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden Kautschukpfropfens unmöglich wird. Letzterer trägt ein Glasrohr mit Glashahn *f*. *A* steht

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **13**, 383; **15**, 250.

in dem mit Wasser gefüllten, ungefähr 4 Liter fassenden Glasgefässe *B*, welches als Kühlgefäss dient und die bei der Zersetzung sich entwickelnde Wärme aufnimmt. Damit das Zersetzungsgefäss *A* in *B* sicher aufrecht steht und nicht schwimmt, ist dasselbe durch einen Metallfuss beschwert. Der hohe Glascylinder *C* ist mit Wasser, welches zur Verhütung von Pilzbildung mit etwas Salzsäure versetzt ist, gefüllt und durch Deckel geschlossen. Letzterer trägt ein kleines Thermometer und die beiden communicirenden, gleich weiten Büretten *c* und *d*. Erstere, *c*, ist mit einer bis zu 50 ccm gehenden Theilung in $^1/_{10}$ ccm versehen und steht durch ein mittelst Kautschukstopfen oben eingesetztes Glasrohr und Gummischlauch *e* mit *A* in Verbindung, während *d* ohne Theilung ist, oben mit der Luft und unten durch ein nach oben geführtes Glasrohr und Gummischlauch mit der Flasche *h* communicirt. Diese enthält mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser und dient zur Füllung der Büretten *c* und *d*, was man durch Zusammendrücken des Gummiballes *i* bewirkt. Das Kühlwasser in *B* und *C* muss annähernd die Temperatur der Zimmerluft haben, damit nicht durch grössere oder geringere Temperaturschwankungen Fehler entstehen.

Zur Ausführung des Versuches bringt man in den kleinen Cylinder *a* des Zersetzungsgefässes 10 ccm des verdünnten (= 2 ccm des ursprünglichen) Gaswassers und lässt in den weiten Raum von *A* mittelst einer Pipette 50 ccm Bromnatronlauge einfliessen. Nachdem man den Glashahn *f* etwas gelüftet hat, drückt man den Kautschukpfropfen fest in den Hals des Gefässes *A* und setzt dieses in den Behälter *B*. Man füllt hierauf die Büretten *c* und *d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* bei gleichzeitiger Oeffnung des Hahnes *g* und stellt durch nachheriges Ablassen bei *g* den Flüssigkeitsspiegel auf Null ein. Nach etwa 10 Minuten wird der Glashahn *f* fest eingedrückt und so gestellt, dass *A* mit *c* communicirt. Man wartet 5 Minuten und sieht zu, ob der Flüssigkeitsspiegel auf Null stehen geblieben ist, d. h. ob *A* nebst Inhalt die Temperatur des umgebenden Wassers in *B* angenommen. Ist eine Veränderung eingetreten, so lüftet man Hahn *f* nochmals, setzt ihn darauf fest ein und beobachtet nach 5 Minuten wieder. Bleibt der Flüssigkeitsspiegel auf Null stehen, so lässt man durch Oeffnen von *g* etwa 30 bis 40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Zersetzungsgefäss aus *B* heraus und neigt es so weit, dass ein Theil der Ammoniakflüssigkeit in die Bromnatronlauge fliesst. Durch sanftes Schwenken befördert man die Mischung beider Flüssigkeiten und die Entwickelung des Stickstoffs. Man wiederholt diese Operation, bis der grösste Theil der Ammoniakflüssigkeit zersetzt ist, schliesst dann den Glashahn *f*, schüttelt heftig um und lässt den entwickelten Stickstoff durch Oeffnen von *f* in *c* übertreten. Man schliesst *f* wieder und verfährt noch zwei- oder dreimal in derselben Weise, bis kein Stickstoff mehr frei wird, also der Flüssigkeitsspiegel in *c* sich nicht mehr ändert. Man setzt hierauf das Zersetzungsgefäss *A* in den Kühlbehälter *B* zurück und wartet, bis *A* wieder die

Temperatur des Kühlwassers in *B* und das in der Bürette *c* befindliche Gas diejenige des Wassers im Cylinder *C* angenommen hat. Es ist dies meistens nach 15 bis 20 Minuten der Fall und wird durch Unveränderlichkeit des Wasserspiegels in *c* angezeigt. Durch Oeffnen von *g* und Ab- oder Zulassen von Wasser bringt man die Flüssigkeit in *c* und *d* auf gleiches Niveau, und liest dann das entwickelte Stickstoffvolumen und die Temperatur des Wassers im Cylinder *C*, sowie den Barometerstand ab. Unter Benutzung der Dietrich'schen Tabellen (S. 173 bis 175) berechnet man aus dem Volumen des Stickstoffs sein Gewicht. Von dem durch Umwandlung des Ammoniaks entstehenden Stickstoff bleibt ein Theil in der Flüssigkeit absorbirt; Tabelle I zeigt an, wie viel Cubikcentimeter Stickstoff absorbirt bleiben, wenn ein gewisses Volumen Stickstoff entwickelt wird, während Tabelle II angiebt, wie gross das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei einer bestimmten Höhe der Temperatur und des Barometerstandes ist.

Beispiel. Sind bei einer Temperatur von 25^0 und bei einem Barometerstande von 758 mm 33,0 ccm Stickstoff entwickelt worden, so sind nach Tabelle I 0,86 ccm in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben; das gesammte, durch Zersetzung gebildete, Volumen des Stickstoffs würde also 33,86 ccm betragen. Nach Tabelle II ist das Gewicht eines Cubikcentimeters Stickstoff bei 25^0 und 758 mm gleich 1,11255 mg, daher beträgt das Gewicht des beim Versuche gefundenen Stickstoffvolumens $1{,}11255 \times 33{,}86 = 37{,}67$ mg N. Wogen nun 100 ccm des untersuchten Gaswassers 102,68, also 2 ccm (= 10 ccm des verdünnten Gaswassers) 2,0536 g, so hat das Gaswasser einen Gehalt von

$$1{,}834 \text{ Proc. N} = 1{,}834 \times \frac{17}{14} = 2{,}23 \text{ Proc. } NH_3.$$

I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 ccm Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23

Entwickelt	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter Quecksilber und bei den Temperaturen 10 bis 25° C.

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Temperatur nach Celsius.	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
10°	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21°	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25°	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

c) Bestimmung nach Knublauch[1]). Knublauch's Verfahren, den Gesammtammoniakgehalt durch Titration zu finden, ist zwar sehr einfach ausführbar, giebt aber nur annähernd richtige, jedoch für praktische Zwecke hinreichend genaue Resultate.

Das fünffach verdünnte Gaswasser wird mit einem Ueberschusse von Aetzkalk geschüttelt, um sämmtliches Ammoniak in Freiheit zu setzen. Das Filtrat hiervon, welches neben dem Ammoniak eine gewisse Menge Kalk gelöst enthält, wird mit einer Säure von bestimmtem Gehalte gemessen. Nach den Versuchen von Knublauch bleibt in 60 ccm der mit Kalk behandelten Flüssigkeit eine, 3,7 ccm Normalschwefelsäure entsprechende, Menge Kalk gelöst, um welche also der Titer in Bezug auf Ammoniak zu hoch ausfällt. Um alle Rechnungen zu vermeiden, verwendet Knublauch zum Titriren statt der Normalschwefelsäure eine auf das 1,7fache Volumen verdünnte Normalschwefelsäure; die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure vermindert um $3{,}7 \times 1{,}7 = 6{,}3$ ccm entsprechen dann bei Anwendung von 50 ccm des fünffach verdünnten oder 10 ccm des ursprünglichen Gaswassers direct Zehntelprocenten. Der zum Messen der verbrauchten Säure angewendete Ammoniakprober (Fig. 48) fasst in seinem oberen, engen Theile von der Marke *M* bis zu dem Theilstriche 0,0 6,3 ccm also gerade die, dem in Lösung befindlichen Kalk entsprechende Menge, sodass jeder folgende Theilstrich, entsprechend 1 ccm, beim Verbrauche der Säure direct 0,1 Proc. NH_3 anzeigt.

Fig. 48.

Ausführung. 100 ccm Gaswasser werden in einem $^1/_2$-Literkolben mit destillirtem oder mit Regenwasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt, worauf man die Flüssigkeit in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche überfüllt, mit einigen Stückchen gebrannten Kalk versetzt (ca. 5 g auf 100 ccm) und unter häufigem Umschütteln etwa eine Stunde stehen lässt. 50 ccm des Filtrates — die ersten trübe durchlaufenden Tropfen lässt man fortfliessen — werden nach Zusatz von etwas Rosolsäurelösung mit der oben erwähnten Säure aus dem Cylinder, welcher bis zur Marke *M* gefüllt ist, bis zu eben eintretender Gelbfärbung versetzt. Der Verbrauch der Säure giebt am Cylinder direct die Procente Ammoniak des Gaswassers an.

---

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1883, S. 291.

Flüchtiges Ammoniak (gebunden an H_2S und CO_2). Dasselbe wird durch directes Titriren in der Kälte von 50 ccm des verdünnten Gaswassers (= 10 ccm ursprünglichen Gaswassers) mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Dimethylanilinorange als Indicator ermittelt.

Fixes Ammoniak. Dasselbe ergiebt sich als Differenz zwischen dem Gesammtammoniakgehalte und dem Gehalte an flüchtigem Ammoniak.

Kohlendioxyd. Uebersicht. Ref. bedient sich mit Erfolg einer Methode, welche auf der Austreibung des Kohlendioxyds durch verdünnte Schwefelsäure und Absorption des Gases durch titrirte Barytlauge beruht. Der Ueberschuss an letzterer wird durch Oxalsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitrirt.

Die Oxalsäurelösung wird nach der Vorschrift von Cl. Winkler durch Auflösen von 5,6314 g reiner, krystallisirter Oxalsäure in einem Liter Wasser bereitet; 1 ccm derselben entspricht 1 ccm CO_2, gemessen bei 0° und 760 mm Druck oder 1,9663 mg.

Zur Herstellung der Barytlösung löst man eine gewisse Menge Baryumhydroxyd in Wasser und verdünnt das Flüssigkeitsvolumen so weit, dass 1 ccm derselben 1 ccm Oxalsäurelösung gleichwerthig ist; in einem Liter Lösung sind dann 14,0835 g krystallisirtes Baryumhydroxyd [$Ba(OH)_2$, $8H_2O$] enthalten. Man prüft den Titer, indem man zu 25 ccm, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzter, Barytlauge so lange unter Umschütteln Oxalsäure hinzufügt, bis die rothe Farbe plötzlich in eine rein weisse umgeschlagen ist.

Die Aufbewahrung der Barytlauge geschieht in den in Mohr's Titrirmethode, VI. Aufl., Fig. 29 abgebildeten Vorrathsflaschen, bezüglich deren Einrichtung wir auf das eben citirte Werk verweisen müssen.

Ausführung. Man bringt in den kleinen, etwa 125 ccm fassenden Siedekolben *A* (Fig. 49, a. f. S.), welcher an seinem Halse unten eine kugelige Erweiterung und oben ein seitliches Gasableitungsrohr hat, 5 ccm des verdünnten (= 1 ccm concentrirten) Gaswassers und setzt 25 ccm einer Silbersulfatlösung hinzu, welche 1 g Sulfat in 300 ccm Wasser gelöst enthält. Durch dieselbe werden Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Unterschwefligsäure gebunden und vor der Verflüchtigung oder Zersetzung durch die zum Austreiben des Kohlendioxyds verwendeten Schwefelsäure geschützt. Man setzt hierauf mittelst Kautschukstopfens die mit Glashahn versehene Trichterröhre *B*, deren Auslaufröhre bis fast auf den Boden von *A* reicht, dicht ein, füllt dieselbe bei geschlossenem Hahn mit 20 ccm stark verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und verbindet sie luftdicht mit der Natronkalkröhre *D*. Man fügt an das Ableitungsrohr von *A* die Vorlage *C*, in welche das Verbindungsrohr bis fast auf den Boden hinein reicht. Die Vorlage ist vorher mit 25 ccm (mit Phenolphtaleïn schwach gefärbter) Barytlauge beschickt. Man lässt jetzt durch Oeffnen des Hahnes von *B* die Säure nach *A* fliessen und erhitzt zum gelinden Sieden, nachdem man den

Hahn wieder geschlossen hat. Die Barytlauge der Vorlage steigt zum grossen Theil in die erste Kugel hinein und das übertretende Gas giebt sein Kohlendioxyd beim Durchstreichen der Flüssigkeit am Boden und in der Kugel vollständig ab. Nachdem man ungefähr 5 Minuten im schwachen Sieden erhalten hat, verbindet man das Ausgangsrohr von *C* mit einem Aspirator, öffnet den Hahn von *B* und saugt einen langsamen Luftstrom, welcher in *D* von Kohlendioxyd befreit wird, durch den Apparat hindurch. Das Erhitzen und der Luftstrom sind so zu reguliren, dass in der Secunde nicht mehr als zwei Gasblasen die Barytlauge passiren. Ist das Kohlendioxyd nach *C* übergeführt, so nimmt man die

Fig. 49.

Vorlage ab, lässt die Flüssigkeit aus der Kugel vollständig in den weiten Raum von *C* zurücktreten, spült durch Einspritzen von etwas Wasser in das Ausgangsrohr das an der Kugelwandung Haftende ab und misst mit Oxalsäure den Ueberschuss der angewandten Barytlauge.

Schwefelwasserstoff. Derselbe wird durch Titriren von 50 ccm verdünntem Ammonikwasser mit ammoniakalischer Zinklösung bestimmt, wie bei der Ermittelung des Schwefelwasserstoffs im Rohgase (S. 154) angegeben worden ist.

Gesammtschwefel. Man lässt aus einer Pipette in langsamen Strahle 50 ccm verdünntes Ammoniakwasser in ein Becherglas mit Brom-

wasser fliessen (die Menge des letzteren muss so gross sein, dass nach dem Zusatze des Ammoniakwassers die Flüssigkeit noch stark gelb gefärbt ist), erhitzt zum Sieden, setzt Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzu, vertreibt das überschüssige Brom durch Kochen und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 g S.

Erzeugniss: (Leuchtgas.) Die Untersuchung des gereinigten Leuchtgases, des „Strassengases", pflegt sich zu erstrecken auf die Bestimmung der 1) Hauptbestandtheile, 2) der verunreinigenden Bestandtheile, 3) der Leuchtkraft.

I. Hauptbestandtheile. *Uebersicht.* Die Zusammensetzung des Leuchtgases wird durch die Gasanalyse im engeren Sinne und zwar für technische Zwecke hinreichend genau mit Hülfe der Hempel'schen Apparate für technische Gasanalyse[1]), welche bereits bei der Untersuchung der Generator- und Rauchgase (S. 119 ff.) beschrieben sind, ermittelt. Für die Analyse kommen in Betracht: Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff als „verunreinigende Bestandtheile"; Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan als „Lichtträger"; schwere Kohlenwasserstoffe als „Lichtgeber".

Die Anzahl der schweren Kohlenwasserstoffe ist eine sehr grosse. In grösserer, bestimmbarer Menge sind jedoch nur folgende Kohlenwasserstoffe vorhanden und zwar 1) aus der Reihe C_nH_{2n}: Aethylen (C_2H_4), Propylen (C_3H_6) und Butylen (C_4H_8), 2) aus der Reihe C_nH_{2n-2}: Acetylen (C_2H_2), 3) aus der aromatischen Reihe C_nH_{2n-6}: Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8). In der technischen Gasanalyse ist bis jetzt nur die Bestimmung des Gesammtvolumens dieser Körper möglich und selbst die exacte Gasanalyse über Quecksilber gestattet nur die Bestimmung einer geringen Anzahl dieser Körper (z. B. nach Bunsen: Aethylen, Propylen und Benzol). Ebensowenig hat sich bislang eine Trennung in gewisse Gruppen, trotzdem diese für die Beurtheilung des Leuchtgases von hohem Werthe sein würde, z. B. in solche der Fett- und aromatischen Reihe, ausführen lassen. Die von Cl. Winkler angegebene Methode, Behandlung mit Bromwasser und rauchender Salpetersäure (Berthelot), giebt unzuverlässige Resultate; ebenso ist das Verfahren von Knublauch, Ermittelung des Gesammtvolumens der Kohlenwasserstoffe und der Leuchtkraft des Gases und Berechnung des Aethylens und Benzols aus diesen Daten, nur unter bestimmten Verhältnissen zutreffend, abgesehen davon, dass ein solches Verfahren kein gasanalytisches mehr zu nennen ist und zur Ausführung ein ziemlich grosses Volumen des Gases erfordert. Die von Berthelot angegebene Methode, Behandlung mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration, ist zu umständlich und zeitraubend, als dass sie in der technischen Gasanalyse Awendung finden könnte.

[1]) W. Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase.

Auf der Versuchsgasanstalt zu La Villette der Pariser Gasgesellschaft befolgt man das folgende Verfahren[1]), um den Benzolgehalt zu bestimmen. Man ermittelt die Menge Benzol, welche sich bei der Abkühlung des vorher getrockneten Gases auf — 22° C. abscheidet und vermehrt dieselbe um diejenige constante Menge, welche bei dieser Temperatur im Gase zurückbleibt. Die Abkühlung auf — 22° wird bewirkt, indem man das Gas langsam durch eine Kühlschlange passiren lässt, welche sich in einer Mischung von Kochsalz und gepulvertem Eis oder Schnee befindet. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass bei der Abkühlung des Gases auf — 70° C. mittelst Methylchlorid sämmtliches Benzol aus dem Gase abgeschieden werden kann und dass auf diese Weise die constante Menge Benzol zu ermitteln ist, welche in dem bei — 22° gesättigten Gase zurückbleibt. Das Gesammtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe wird durch Behandlung des Leuchtgases mit Brom in der Bunte'schen Bürette bestimmt.

Unter Benutzung der Hempel'schen Apparate und unter Einhaltung der früher erwähnten Vorsichtsmaassregeln werden die direct absorbirbaren Bestandtheile des Leuchtgases in der folgenden Reihenfolge zur Bestimmung gebracht.

1) *Kohlendioxyd* durch Absorption in der Kalipipette.

2) *Schwere Kohlenwasserstoffe*, durch zwei- bis dreimaliges Ueberführen in die mit rauchender Schwefelsäure gefüllte Pipette, welche oben eine, Glasstücke enthaltende, Aufsatzkugel hat und durch nachheriges Schütteln des Gases in der Kalipipette zur Entfernung der Dämpfe von Schwefligsäure und Schwefelsäureanhydrid.

3) *Sauerstoff* wird mit Kaliumpyrogallat in der Doppelpipette bestimmt.

4) *Kohlenoxyd.* Die Bestimmung geschieht mit stark ammoniakalischer Kupferchlorürlösung in der Doppelpipette; man wendet zwei Pipetten an, eine, welche schon häufiger gebraucht ist und den grössten Theil des Kohlenoxyds wegnimmt und eine andere, wenig gebrauchte, welche den letzten Rest absorbirt. Aus der Kupferchlorürpipette führt man das Gas zur Absorption der Ammoniakdämpfe direct in eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte über.

In dem aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden, in der Messbürette zurückbleibenden Gasreste bestimmt man

5) *Wasserstoff* durch Verbrennung mittelst Sauerstoff und Palladiumasbest;

6) *Methan* in der Hempel'schen einfachen Explosionspipette durch Explosion des mit Sauerstoff gemischten Gasvolumens, welches

---

[1]) Journ. de l'éclairage au gaz 1886, 5. Juli. Journ. f. Gasbeleuchtung 1886, Nr. 25.

entweder noch alle drei Bestandtheile oder nur zwei, Methan und Stickstoff, enthält[1]);

7) *Stickstoff* kann nicht direct ermittelt werden, sondern wird als der an 100 fehlende Rest in Rechnung gestellt.

Trennung von Methan, Wasserstoff und Stickstoff nach W. Hempel[2]). α) Wasserstoff. Zur weiteren Untersuchung des aus Stickstoff, Wasserstoff und Methan bestehenden Gasrestes, welcher beispielsweise 81,2 ccm betragen mag, füllt man denselben nach W. Hempel[3]) in eine Pipette, misst ungefähr die Hälfte desselben (40,5 ccm) in der Messbürette ab und führt dieses Gasvolumen in die (S. 126) beschriebene Winkler'sche Verbrennungspipette über.

Man misst hierauf eine zur Verbrennung des Wasserstoffs ausreichende Menge Luft (74,8 ccm) ab und schickt diese ebenfalls in die Verbrennungspipette, in welcher man die Mischung der Gasbestandtheile durch Umschütteln befördert, verbindet die Pipette und Bürette durch die, Palladiumasbest enthaltende, Verbrennungscapillare, erwärmt letztere und saugt das Gasgemisch durch Senken des Niveaurohres nach der Bürette zurück. Die Geschwindigkeit des Gasstromes ist durch Zusammendrücken des Verbindungsschlauches zwischen Niveaurohr und Bürette so zu regeln, dass nur das dem Gasstrom entgegengesetzte Ende des Palladiumasbestfadens eben zum Glühen gelangt. Das Hin- und Herschicken des Gases ist fortzusetzen, bis keine Volumenabnahme mehr eintritt. Betrug das Volumen nach der Verbrennung 81,0 ccm, so ist die Contraction 40,5 + 74,8 — 81,0 = 34,3 ccm, welche 34,3 × $^2/_3$ = 22,9 ccm Wasserstoff entspricht. Die Gesammtmenge des in 81,2 ccm vorhandenen Wasserstoffs ist daher $\frac{81{,}2 \,.\, 22{,}9}{40{,}5} = 45{,}9$ ccm.

β) Methan. Zur Bestimmung des Methans misst man einen Theil (z. B. 19,9 ccm) des Gasrestes ab, bringt denselben mit einer zur Verbrennung von Wasserstoff und Methan ausreichenden Menge Luft, z. B. 110 ccm, in die Explosionspipette, mischt gut durch, explodirt, befreit in der Kalipipette von Kohlendioxyd und misst den Gasrückstand. Beträgt derselbe 90,5 ccm, so ist die Gesammtcontraction 110 + 19,9 — 90,5 = 39,4. Von dieser kommen auf die nach α) ermittelte, in 19,9 ccm enthaltene Wasserstoffmenge 16,9 ccm; es hinterbleiben somit für das Methan 39,4 — 16,9 = 22,5 ccm, welche 22,5 × $^1/_3$ = 7,5 ccm Methan entsprechen; 81,2 ccm des Gasrestes enthalten somit $\frac{81{,}2 \,.\, 7{,}5}{19{,}9} = 30{,}6$ ccm Methan.

---

[1]) Die von Cl. Winkler (technische Gasanalyse, S. 93) angegebene Bestimmung des Methans durch Verbrennung unter Anwendung von Luft und Kupferoxyd erscheint dem Ref. umständlicher und zeitraubender als die Explosionsmethode, weshalb er sich begnügt, auf dieses Verfahren verwiesen zu haben.

[2]) W. Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 87.

[3]) Statt des Palladiumschwamms verwendet man besser Palladiumasbest. Ref.

Trennung von Wasserstoff und Methan nach Drehschmidt. Ref. füllt den gesammten, nach der Absorption der direct absorbirbaren Bestandtheile verbleibenden Gasrest, welcher z. B. 82,05 ccm betrage, in die Winkler'sche Verbrennungspipette über, misst in der Bürette 15 bis 20 ccm Sauerstoff ab, welcher frei von Kohlendioxyd und verbrennlichen Gasen sein muss und in einem kleinen Gasbehälter vorräthig aufbewahrt wird, fügt noch ungefähr 70 ccm Luft hinzu, liest ab (z. B. im Ganzen 91,30 ccm), führt in die Verbrennungspipette über, mischt und verbrennt. Der Verbrennungsrückstand betrage 93,55 ccm, so dass die Contraction 82,05 + 91,30 — 93,55 = 79,80 beträgt. Die kleine mitverbrannte Menge Methan bestimmt man durch Absorption des gebildeten Kohlendioxyds in der Kalipipette; man erhalte 93,55 — 92,20 = 1,35 ccm Kohlendioxyd, welche einem gleichen Volumen Methan entsprechen. Von der Gesammtcontraction 79,80 muss die durch Verbrennung des Methans entstehende, 1,35 × 2 = 2,70, abgezogen werden, um die durch den Wasserstoff veranlasste Contraction zu finden, 79,80 — 2,70 = 77,10 ccm. Der Wasserstoff beträgt daher 77,10 × $^2/_3$ = 51,40 ccm.

Von dem nach Absorption der geringen Menge Kohlendioxyd verbleibenden Gasrest von 92,20 ccm, bestehend aus Methan und Stickstoff, misst man etwa ein Drittel ab (hier 31,00 ccm) und füllt dieses in die Explosionspipette; misst wiederum ungefähr 15 bis 20 ccm Sauerstoff ab, fügt etwa 70 ccm Luft hinzu, liest ab (88,60 ccm) und schickt dieses Volum ebenfalls in die Explosionspipette, durchmischt gut und explodirt. (Die Menge des Sauerstoffs und der Luft muss so gross gewählt werden, dass auf 100 Volumina unverbrennliche etwa 30 bis 40 Volumina verbrennliche Bestandtheile kommen.) Nach der Explosion verbindet man die Explosionspipette durch eine Capillare mit der Kalipipette, saugt das Gas in letztere über, schüttelt, um das Kohlendioxyd zu absorbiren und misst den Gasrückstand in der Bürette. Ist dieser 92,05, so beträgt die Contraction 31,00 + 88,60 — 92,05 = 27,55, welche $\frac{27,55}{3}$ Methan in 31,00 ccm, oder $\frac{\frac{27,55}{3} \cdot 92,2}{31}$ = 27,31 ccm Methan in dem gesammten ursprünglichen Gasrest von 92,20 ccm entsprechen. Zu diesen 27,31 ccm ist die bei der Verbrennung des Wasserstoffs oxydirte Menge Methan mit 1,35 ccm zu addiren, wodurch sich die Gesammtmenge des Methans auf 28,66 ccm erhöht.

Um über die Genauigkeit der technischen Gasanalyse eine Anschauung zu haben, mögen hier vier Analysen von Gasproben mitgetheilt werden, von denen I und II und ebenso III und IV Analysen je desselben Gases sind; II und IV waren geraume Zeit aufbewahrt worden.

	I	II	III	IV
Kohlendioxyd	3,15	3,10	3,00	2,95
Schwere Kohlenwasserstoffe .	4,60	4,50	4,40	4,20
Sauerstoff	0,40	0,35	0,55	0,45
Kohlenoxyd	9,95	9,95	10,55	10,55
Wasserstoff	51,03	51,40	51,67	51,77
Methan	28,54	28,66	27,85	27,86
Stickstoff (als Rest)	2,33	2,04	1,98	2,22
	100,00	100,00	100,00	100,00

II. Verunreinigende Bestandtheile. *Uebersicht.* Zu den verunreinigenden Bestandtheilen gehören Schwefelverbindungen, Ammoniak, Cyanverbindungen und Kohlendioxyd. Die Bestimmung derselben ist für den Fabrikanten sowohl wie für den Consumenten des Gases von Wichtigkeit, weil dadurch festgestellt wird, ob das Gas ohne Nachtheil in irgend welcher Beziehung verbraucht werden kann. Am wichtigsten ist die Ermittelung des Gehaltes an Schwefelverbindungen (resp. des Gesammtschwefels), da bei der Verbrennung dieser Körper die besonders in geschlossenen Räumen schädlich wirkende Schweflig- resp. Schwefelsäure entsteht. Ammoniak kann nur dann in gesundheitlicher Beziehung Nachtheile hervorrufen, wenn der Gehalt an demselben ein sehr grosser ist und das Leuchtgas mit russender Flamme verbrennt, wodurch eine geringe Menge Cyan erzeugt wird. Wichtiger ist der Umstand, dass stark ammoniakhaltiges Gas die Zerstörung der Gasmesser begünstigt und bei Verwendung in Heiz- und Trockenapparaten von Zeugdruckereien und Färbereien empfindliche Farben schädigt. Die Cyanverbindungen geben Anlass zur Bildung von Ferrocyanverbindungen in Gasmessern, Gasleitungen u. s. w.; das Kohlendioxyd bewirkt eine Verminderung der Leuchtkraft. — Ueber den zulässigen Gehalt an Gesammtschwefel und Ammoniak sind an verschiedenen Stellen (besonders in England) Vorschriften vorhanden. Einen nicht zu überschreitenden Gehalt des Gases an Kohlendioxyd festzusetzen, ist nicht gerechtfertigt, sobald ein Gas von der vorgeschriebenen Leuchtkraft geliefert wird.

Schwefelverbindungen. Der Schwefel ist in dem Leuchtgase in Form von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und von einigen noch nicht näher charakterisirten organischen Schwefelverbindungen enthalten.

α) Schwefelkohlenstoff. Am sichersten weist man denselben nach dem von A. W. Hofmann [1]) angegebenen Verfahren nach, welches auch eine quantitative Bestimmung desselben gestattet. Man saugt das durch Calciumchlorid getrocknete Leuchtgas durch drei mit einander verbundene weite Proberöhren, welche Natronlauge, und auf dieser

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 13, 1732.

schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich diese Lösung nach kurzer Zeit in dem ersten Proberohr rosenroth, und bald erscheinen rothe Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$. Der Versuch wird mehrere Stunden fortgesetzt. Sobald sich in dem dritten Proberohre Röthung zeigt, ist das Triäthylphosphin in den beiden ersten Röhren verbraucht; man muss in diesem Falle den Versuch unterbrechen und, wenn die ausgeschiedene Menge der Triäthylphosphinverbindung zur Bestimmung noch nicht ausreichend ist, die dritte Röhre als erste anwenden und die beiden anderen von Neuem beschicken. Schliesslich wird die Gesammtmenge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Vacuum getrocknet und dann gewogen. 1 g $(C_2H_5)_3PCS_2$ entspricht 0,39198 CS_2.

A. Vogel[1]) leitet behufs qualitativen Nachweises des Schwefelkohlenstoffs das vorher getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol, um Kaliumxanthogenat zu bilden, verdunstet dann den Alkohol, säuert mit Essigsäure schwach an und fügt eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat hinzu; bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff entsteht ein Niederschlag von gelbem Kupferxanthogenat.

β) Schwefelwasserstoff. Der qualitative Nachweis desselben geschieht mit dem bereits früher erwähnten Bleipapier.

In den Gasanstalten ist die Controlle in Betreff des Schwefelwasserstoffs eine fortwährende. Man prüft das von der Reinigung kommende Gas und bedient sich dazu mit Vortheil des von S. Elster verfertigten „Schwefelprobers". Von der Hauptgasleitung wird ein Rohr abgezweigt, welches durch einen Gummischlauch mit der Einlassöffnung *a* (Fig. 50) verbunden wird. Das Gas passirt den Regulator *b*, welcher auf 50 Liter in der Stunde eingestellt ist, durchstreicht die Glasröhre *c* und gelangt in dem Einlochbrenner *d* zur Verbrennung. In der Glasröhre ist ein mit Bleiacetatlösung getränkter Streifen von weissem Druckpapier geknickt aufgehängt, welcher in ein am Boden der Röhre befindliches kleines Wassergefäss taucht und dadurch feucht gehalten wird. Bei einem stündlichen Durchgange des Gases von 50 Liter soll in 12 Stunden höchstens eine kaum merkbare bräunliche Färbung des Papierstreifens entstehen. Die Flamme des Einlochbrenners ist von einem graduirten Glascylinder umgeben und gestattet die gleichzeitige Benutzung als Jetphotometer (s. w. u.).

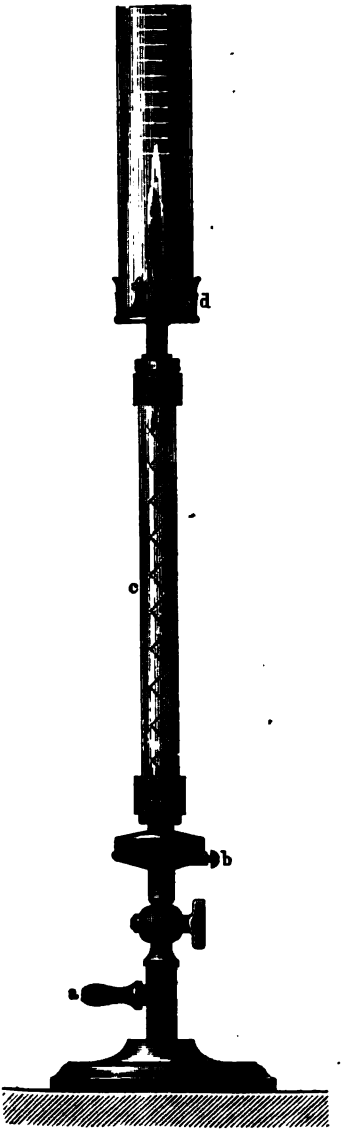
Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat in derselben Weise wie im Rohgase (S. 154).

γ) Gesammtschwefelgehalt. Die Bestimmung desselben ist am wichtigsten und am häufigsten Gegenstand der Untersuchung. Es

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1853, S. 369.

werden dazu verschiedene Methoden angewendet, von denen die gebräuchlichsten beschrieben werden sollen:

Fig. 50.



I. Nach Valentin-Tieftrunk's[1]) Methode (meistens in Deutschland angewendet) wird das Leuchtgas, mit der acht- bis zehnfachen Menge Luft gemischt, durch ein glühendes Platinrohr geleitet, welches in einem Theile Platinschwamm enthält. Letzterer bewirkt die Verbrennung des Leuchtgases und die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure, welche von dem in einem anderen Theile des Platinrohres befindlichen Kaliumcarbonat absorbirt wird.

Das Platinrohr[2]), Fig. 51 (a. f. S.), hat folgende Dimensionen: *ab* ist 2, *bc* 16, *cd* 10, *de* 3,5, *ef* 2, *gh* 8,2, *hi* 1,8, *ag* 5 cm lang; *ac* ist 1,0, *cd* 1,8 und *gi* 0,5 cm weit. Das Stück *ac* enthält den in Platindrahtnetz eingewickelten Platinschwamm und ist von *cd*, wo sich das Kaliumcarbonat befindet, durch zwei kreuzförmig über einander liegende, eingelöthete Platindrähte getrennt. Das Kaliumcarbonat, welches schwefelsäurefrei sein muss[3]), wird vor seiner Verwendung in einer Platinschale erhitzt (um etwa vorhandenes Wasser, welches ein Zusammenbacken im Platinrohr verursachen würde, auszutreiben), grob gekörnt und durch Aussieben von feinen staubförmigen Theilen getrennt. Zur Füllung des Rohres bedarf man

[1]) Cl. Winkler, Analyse der Industriegase, 2. Abth., S. 205.

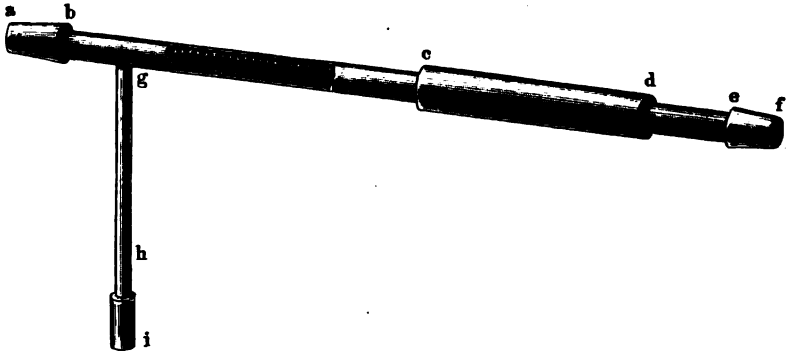
[2]) Zu beziehen von Heraeus in Hanau, Preis 150 Mark.

[3]) Da das Kaliumcarbonat häufig nicht frei von Schwefelsäure ist, so muss man vorher den Gehalt an Schwefelsäure bestimmen und von der bei der Untersuchung des Leuchtgases gefundenen Menge in Abzug bringen.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

ungefähr 15 g. Das Platinrohr ruht so in einem Verbrennungsofen (Fig. 52), dass *ga* und *df* daraus hervorragen. Um dasselbe vor der directen Berührung mit der Flamme zu schützen, liegt es in zwei passenden Chamotterinnen, welche selbst wieder zwei Rinnen aus Platinblech enthalten. Das zu untersuchende, in dem Experimentirgasmesser *A* gemessene Gas wird in das Platinrohr bei *i* eingeleitet, während die zur Verbrennung nöthige Luft bei *a* einströmt. Letztere gelangt in dem Gasmesser *B* ebenfalls zur Messung, und wird zur Befreiung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff durch den Cylinder *J* geleitet, welcher mit Glasbrocken gefüllt ist und von dem Trichter *D* aus mit alkalischer Bleilösung oder mit Kalilauge berieselt wird. (Statt des Waschthurmes *J* genügt eine einfache, mit einer alkalischen Bleilösung gefüllte Waschflasche.) In *K* wird die Luft durch Calciumchlorid getrocknet und von dort durch einen Gummischlauch zu dem 30 cm langen Messingrohr *C* geleitet, in welches der schwach conische Messingaufsatz *ab* eingeschliffen

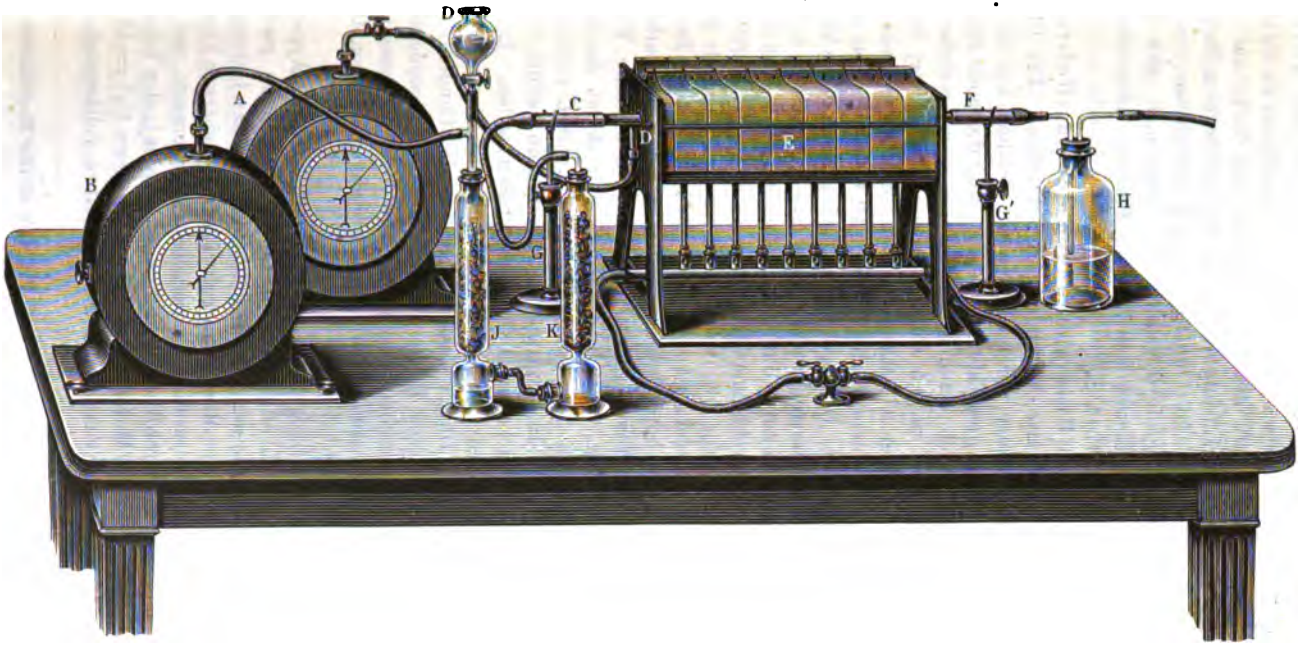
Fig. 51.



ist. Die Verbrennungsproducte werden durch das 50 cm lange Messingrohr, welches mit dem Platinrohr ebenfalls durch den festgelötheten, eingeschliffenen Messingaufsatz *ef* verbunden ist, weggeleitet, gelangen in die Waschflasche *H* und von dort zu einer Wasserluftpumpe. Die Flasche *H* enthält bis zu einem Drittel der Höhe destillirtes Wasser, in welchem sich nach einer richtig geleiteten Verbrennung weder Schweflignoch Schwefelsäure vorfinden soll.

Vor Beginn der Verbrennung regulirt man den Wasserstand der Gasmesser *A* und *B* und lässt eine Zeit lang durch *A*, um alle Luft daraus zu verdrängen, Gas durchströmen. Man schliesst dann den Mikrometerhahn am Ausgange von *A* und verbindet denselben durch ein Glasrohr mit kleinen Stücken Gummischlauch mit dem Platinrohre bei *i*. Man setzt jetzt die Wasserluftpumpe in Thätigkeit und regulirt sie so, dass ca. 150 Liter Luft in der Stunde den Gasmesser *B* passiren, erhitzt das Platinrohr, die Löthstelle *c* und den Theil *cd*, jedoch nur

Fig. 52.



schwach und lässt, nachdem der Platinschwamm stark erwärmt ist, das Leuchtgas mit einer Geschwindigkeit von 15 Liter in der Stunde einströmen. Durch eine fernere geringe Regulirung der Wasserstrahlpumpe erreicht man, dass die angewandte Luftmenge das Achtfache des Leuchtgases beträgt. Nachdem 50 Liter Gas verbrannt sind, lässt man

erkalten, schüttet das Kaliumcarbonat in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Bromwasser an, verdünnt zu $^1/_2$ Liter, erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit einer auf circa 300 ccm verdünnten heissen Lösung von etwas überschüssigem Baryumchlorid. Das Baryumsulfat fällt unter diesen Verhältnissen frei von Kaliumsalzen und ist so grob krystallinisch, dass man sich beim Filtriren der Luftpumpe bedienen kann, ohne Verluste befürchten zu müssen. 1 g $BaSO_4$ = 0,13744 S.

II. Für die amtlichen Untersuchungen der Gas-Referees[1]) in England ist eine bestimmte Methode vorgeschrieben. Die Untersuchung wird in einem Zimmer vorgenommen, in welchem nur die von dem zu untersuchenden Gase gespeiste, zur Bestimmung dienende Flamme brennt. Das Gas wird durch einen Gasmesser gemessen, welcher eine Regulirung des Gasstromes zu 0,5 Cubikfuss engl. (14 Liter) in der Stunde gestattet und mit einer selbstthätig wirkenden Absperrvorrichtung versehen ist, welche nach einem Verbrauch von 10 Cubikfuss Gas (etwa 280 Liter) in Thätigkeit tritt. Die Verbrennung wird durch einen kleinen Bunsenbrenner bewirkt, dessen Brennerröhre aus Speckstein besteht. Derselbe steht auf einem kleinen cylindrischen Blechuntersatze, an dessen Wandungen eine Anzahl Durchbohrungen für den Luftzutritt angebracht sind. Auf den Untersatz, Fig. 53, wird in eine genau passende Rinne ein trompetenförmiges Glasrohr *A* gestellt. Zwischen dem Brenner und dem Glasrohre liegen einige Stücke käufliches Ammoniumcarbonat, welche durch die bei der Verbrennung des Gases entwickelte Wärme allmälig verflüchtigt werden. Das obere Ende von *A* ist durch ein Stück Kautschukschlauch mit dem Tubus *B* des Cylinders *C* verbunden; letzterer wird oberhalb der Einschnürung mit Glaskugeln gefüllt, welche die Condensation der entwickelten Dämpfe befördern sollen. In dem Boden des Cylinders *C* befindet sich eine Durchbohrung, in welcher ein Glasrohr *D* befestigt ist. Durch dasselbe tropfen die Condensationsproducte in ein untergestelltes Becherglas *E*. Die nicht condensirten Verbrennungsproducte entweichen durch ein winkelig gebogenes Glasrohr, das mittelst eines Gummistopfens in dem oberen Ende von *C* befestigt ist.

Folgende Vorsichtsmaassregeln sind für den Gebrauch des Apparates vorgeschrieben. Das Zuführungsrohr des Leuchtgases muss gasdicht mit dem Brenner verbunden sein; die Durchbohrungen des Untersatzes müssen vollkommen rein sein; der Brenner darf keine leuchtende Flamme geben (in diesem Falle muss die Brennerröhre abgenommen und die Gasausströmungsöffnung durch Hämmern verengt werden); der Tubus *B* soll genau denselben lichten Durchmesser von mindestens $^3/_4''$ = 19 mm haben wie das obere Ende von *A* und mit demselben vollkommen gas-

[1]) King's Treatise on the Science and Practice of the Manufacture and Distribution of Coal-Gas 1879. Vol. II, p. 264.

dicht verbunden sein. Das Glasrohr *D* muss am unteren Ende so eng sein, dass es durch einen Wassertropfen abgeschlossen werden kann.

Nachdem das vorgeschriebene Quantum von 10 Cubikfuss verbrannt ist, werden der Cylinder *C* und das Rohr *A* sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespült. Das Waschwasser zusammen mit dem Inhalte von *E* wird in ein graduirtes Gefäss gefüllt, gut gemischt, die Hälfte davon nach dem Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und die Schwefelsäure mit überschüssigem Baryumchlorid gefällt [1]). Die

Fig. 53.

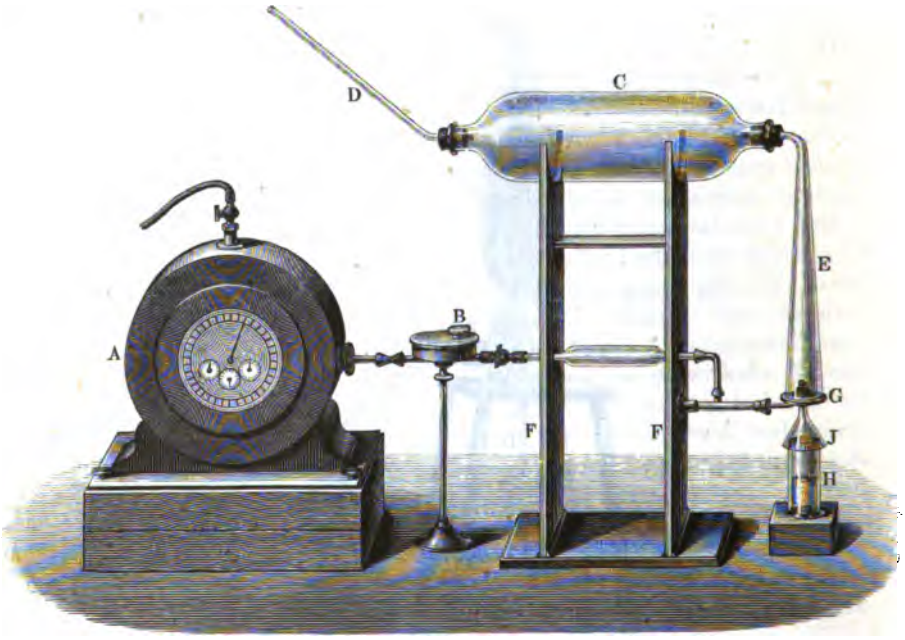
andere Hälfte der Flüssigkeit in dem graduirten Cylinder wird für eine Untersuchung im Falle von Reclamationen aufbewahrt. In der Regel werden noch die Temperatur des gemessenen Gases und der Barometerstand beobachtet und der Schwefelgehalt auf 100 Cubikfuss Gas von 60° F. (15,55° C.) bei 30″ (761,9 mm) Barometerstand berechnet. Die Genauigkeit der erlangten Resultate ist verschiedentlich in dem Journal

[1]) Um etwa gebildete Schwefligsäure nicht unbestimmt zu lassen, dürfte sich ein Ansäuern mit bromhaltiger Salzsäure empfehlen.

of Gas lighting angefochten worden; es wird behauptet, dass nicht immer sämmtliche Verbrennungsproducte des Schwefels in *C* condensirt werden, sondern theilweise oben aus dem Glasrohre entweichen. Derselbe Vorwurf ist häufiger gegen das zunächst folgende Verfahren erhoben worden.

III. Methode von Letheby[1]). Dieselbe wird, ebenso wie die zunächst folgende, hauptsächlich in England angewandt (Fig. 54). Das in dem Gasmesser *A* gemessene Gas passirt zunächst den Regulator *B*, welcher während des Versuchs den Druck und Consum constant hält und gelangt dann in dem Lesliebrenner *G* zur Verbrennung. Unter

Fig. 54.



letzterem steht ein mit ungefähr 60 g Ammoniakflüssigkeit von 0,88 spec. Gewicht gefülltes Becherglas. Dasselbe ist mit einem 75 mm weiten Trichter bedeckt, welcher in ein 90 mm langes, 12 mm in den Brenner hineinragendes Zinnröhrchen ausläuft. In Folge des durch die Flamme hervorgerufenen Zuges werden Ammoniakdämpfe emporgesaugt, und die Verbrennungsproducte des Schwefels in Ammoniumsulfit resp. Sulfat übergeführt. Direct nach dem Anzünden der Gasflamme wird das trompetenförmige, unten etwa 75 mm, oben 18 mm weite Glasrohr *E* über dieselbe

[1]) Letheby, Chem. News 1863, Nr. 167, p. 73; Journ. für Gasbeleuchtung 1863, S. 353; Zeitschr. f. anal. Chem. 1863, S. 441; Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 98; Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abth., S. 340.

gesetzt. Dieses Rohr mündet in den 350 mm langen und 112 mm weiten Glascylinder *C*, der auf dem Gestelle *FF* ruht und an beiden Enden 50 mm lange und weite Rohransätze besitzt. In *C* werden durch den abkühlenden Einfluss der äusseren Luft das erzeugte Ammonsulfit und -Sulfat nebst einem Theile der Wasserdämpfe condensirt. Die übrigen Verbrennungsproducte gelangen durch das 22 mm weite Rohr *D* in die äussere Luft oder in einen Schornstein. Die Flamme des Brenners *G* wird so regulirt, dass die obersten Spitzen der einzelnen Flämmchen eben gelb erscheinen, damit zur vollkommenen Oxydation des Schwefels die nöthige Temperatur vorhanden ist. In der Regel findet dies statt bei einem stündlichen Consum von 30 Liter Gas; bei einem solchen tritt auch die zu vermeidende Russabscheidung in dem Trompetenrohr nicht ein. Nach dem Verbrauch von 600 bis 700 Liter Gas unterbricht man den Versuch, spült nach dem Erkalten *E* und *C* in einen Messkolben und füllt bis zur Marke auf. Eine abgemessene Menge (etwa ein Viertel der Flüssigkeit) bringt man in ein Becherglas, versetzt bis zur stark sauren Reaction mit einem Gemisch von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure, verdampft beinahe bis zur Trockne, treibt durch erneutes Abdampfen mit Salzsäure die noch etwa vorhandene Salpetersäure aus und fällt mit Baryumchlorid.

IV. Verfahren von Evans[1]). Die zur Verbrennung des Gases dienende Luft wird zur Entfernung von vorhandenem Schwefelwasserstoff durch die mit Kalilauge gefüllte Flasche *A*, Fig. 55 (a. f. S.), gesaugt und in den Raum *BB* geleitet. Dieser enthält einen Bunsenbrenner, welcher mit dem in einem Experimentirgasmesser gemessenen, zu untersuchenden Leuchtgase gespeist wird und ist mit einem Glasschieber versehen, um nach Zusammenstellung des Apparates das Anzünden der Flamme zu ermöglichen. Die Verbrennungsproducte treten in ein Condensationsrohr, welches unten 50 mm weit ist, sich nach oben stark verjüngt und von dort spiralig nach abwärts gewunden ist. Dasselbe befindet sich in dem Kasten *B* und tritt aus diesem nahe über dem Boden heraus. In das Kühlgefäss *B* wird durch ein bis fast auf den Boden reichendes Rohr Kühlwasser eingeleitet, welches oben durch ein seitliches Rohr wieder abfliesst. Das Condensationsrohr mündet in die Waschflasche *C*, welche bis zu einer Höhe von 25 mm mit starker Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist und zur Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure dient. Die von hier fortgeführten Ammonverbindungen werden in dem mit befeuchteten Glasstücken gefüllten Cylinder *D* und in der leeren Flasche *E* zurückgehalten. Letztere ist durch ein Rohr mit dem Sauger *F* verbunden, welcher behufs Regulirung mit einem Schraubenventil *G* versehen wird. Nach Verbrennung von 3 bis 5 cbm Gas spült man die Gefässe *C*, *D* und *E* in einen Messkolben aus, füllt bis zur Marke auf und verfährt weiter wie bei der Methode von Letheby.

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung.

V. Methode von Drehschmidt. Ref. wendet seit längerer Zeit mit gutem Erfolge nachstehend beschriebenes Verfahren an, welches sich dem englischen und einem von Poleck [1]) beschriebenen anschliesst. Dasselbe besitzt vor dem früher von ihm ausschliesslich gebrauchten Valentin-Tieftrunk'schen den Vorzug, dass man keines sehr theuren, häufig Reparaturen erfordernden, Platinapparates bedarf, abgesehen davon, dass die letztere Methode den Schwefelgehalt in der Regel um 1,5 g pro 100 cbm Gas zu niedrig finden lässt.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse *A* befindlichen Bunsenbrenner geleitet.

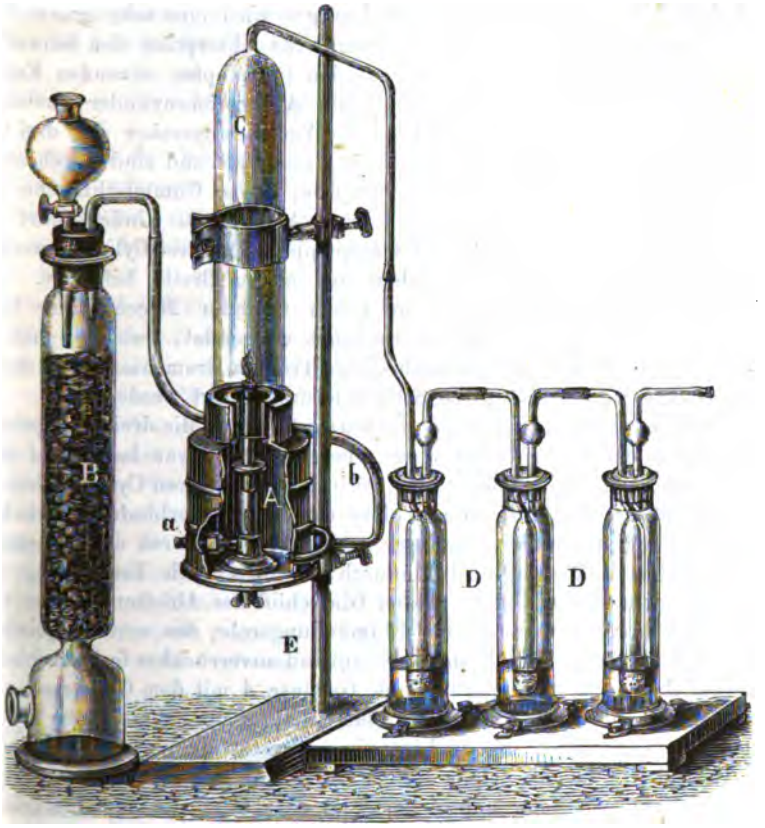
Fig. 55.

Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr *a* des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses *A* hindurch, wird darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse *A* besteht aus zwei in einander passenden Theilen. Der obere Theil kann

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 171.

über den unteren geschoben und mit ihm durch ein überliegendes breites Gummiband dicht verbunden werden. In den unteren Theil münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres *b*, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen

Fig. 56.



befreit und dann durch einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brennerröhre einige Centimeter hoch hindurchragt und trägt eine Rinne aus Gusseisen, welche zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wird und als Abschluss gegen die äussere Luft für den sehr lose hineinpassenden Glascylinder *C* dient. *C* ist 5 cm weit und 32 cm lang und wird von einem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messing-

bande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusammengezogen werden kann. Das Band ist hinten mit einem Stifte versehen, welcher in einer an dem Stative *E* verschiebbaren Muffe drehbar ist und durch eine kleine Schraube fest gestellt werden kann. Von *C* führt ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts und ist durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind. Durch diese Durchbohrungen wird eine sehr grosse Vertheilung des Gasstromes und eine energische Absorption der Schwefligresp. Schwefelsäure erzielt. Ein auf den Glasstopfen sitzendes Kugelrohr führt zu einem zweiten ähnlichen Absorptionscylinder, welchem noch ein dritter angeschlossen ist. Die Verbindungsrohre der drei Cylinder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch übergeschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuche mit einander verbunden. Von dem letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder werden mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 ccm einer fünfprocentigen Lösung von Kaliumcarbonat verwendet, welchem man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt, damit vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die drei Absorptionscylinder in der angegebenen Weise, befestigt sie etwas locker auf dem Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder hinein. Man stellt das Stativ *E* so auf, dass die Glasrohrverbindung zwischen *A* und den Experimentirgasmesser passt, steckt *C* durch das gelockerte noch drehbare Messingband hindurch, so dass nach Verrückung des Brettes mit den drei Cylindern der Glasschliff des Ableitungsrohres von *C* sich auf das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cylinders schieben lässt und schraubt das Messingband unverrückbar fest; verbindet hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse *A* mit dem Gasmesser und dem Waschcylinder *B*, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen stündlichen Consum von 25 bis 30 Liter ein und setzt die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an der vorgemerkten Stelle angekommen, so hebt man *A* hoch, so dass *C* in die mit Quecksilber gefüllte Rinne eintaucht und schiebt einen tellerförmigen Träger unter, welcher an dem Stative *E* befestigt wird. Da die Luftpumpe auf die Flamme saugend wirkt, so muss letztere später regulirt werden. Ob genug Verbrennungsluft in *A* hineingesaugt wird, erkennt man an den scharfen Conturen, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Die Temperatur des gemessenen Leuchtgases wird durch ein dicht beim Gasmesser aufgehängtes Thermometer bestimmt. Zu einer genauen Schwefelbestimmung sind 50 Liter Gas ausreichend. — Nach Beendigung des Versuches

werden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem man zuerst *A* senkt, dann *C* nach Lockerung des Halters hebt und die Absorptionscylinder vom Brette losschraubt. *C* und die Cylinder *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter, heisser Baryumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefelmenge wird auf 100 cbm Gas von 10° C. und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Hat man 50 Liter Gas zur Bestimmung verwendet und bezeichnet *t* die Temperatur des Gases, *f* die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, *B* den Barometerstand, *p* das Gewicht des Baryumsulfates, so beträgt die Menge des Schwefels *S* in 100 cbm Gas:

$$S = 2000 \,.\, p \,.\, 0{,}13744 \times \frac{750{,}8}{283} \times \frac{273 + t}{B - f} = p\ 729{,}26 \times \frac{273 + t}{B - f}.$$

Trotzdem der vorstehend beschriebene Apparat [1]) in Folge seiner Glasrohrverbindungen zerbrechlich erscheint, so ist die Zerbrechlichkeit bei einigermaassen vorsichtiger Behandlung doch nicht gross. Ref. hat mit einem solchen Apparate mehrere Hundert Analysen ausgeführt ohne einen Bruch beklagen zu müssen. Ausserdem kann auch ein etwa abgebrochenes Rohr mit geringem Kostenaufwand leicht ersetzt werden.

VI. Da die Schwefelbestimmungen, nach den oben beschriebenen Methoden immerhin einen bedeutenden Aufwand an Zeit erfordern, hat man versucht das Verfahren in ein maassanalytisches umzugestalten. So leitet z. B. Fairley [2]) die abgekühlten Verbrennungsproducte des Leuchtgases behufs Oxydation der Schwefligsäure durch eine einprocentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; die zurückgehaltene Schwefelsäure wird durch Alkali titrirt. Da das Wasserstoffsuperoxyd nur in saurer Lösung haltbar ist, so muss man die schon vorhandene freie Säure erst mit $^1/_{10}$-Normalammoniak neutralisiren. Es ist jedoch im Handel nur selten hinreichend reines Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten; wenigstens war es dem Ref. nicht möglich, in Folge der in der Lösung vorhandenen Verunreinigungen eine scharfe Endreaction beim Titriren zu erhalten.

VII. Vernon-Harcourt [3]) hat schon vor längerer Zeit eine Methode angegeben, welche das Fällen und Wägen eines Niederschlages vermeidet. Dieselbe ist eine colorimetrische und scheint nach Notizen in englischen Fachjournalen in England Verbreitung gefunden zu haben, wozu vielleicht der Umstand beigetragen hat, dass das Verfahren sowohl die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wie des Gesammtschwefels gestattet, schnell auszuführen ist und daher eine leichte Controlle des Betriebes erlaubt.

---

[1]) Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58, zum Preise von 65 Mark incl. Gehäuse zum Transport.

[2]) Journ. of Gas Lighting 1886, p. 1153.

[3]) Journ. of Gas Lighting 1876, p. 883; Winkler, Industriegase, II. Abth., S. 342.

Harcourt leitet das Leuchtgas durch eine Lösung von Bleiacetat und vergleicht die durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachte Braunfärbung mit der einer andern Bleilösung von bestimmtem Bleisulfidgehalt; der nicht als Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefel wird durch Ueberleiten des Gases über erwärmtes, fein zertheiltes Platin (platinirten Bimsstein) in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Fig. 57.

Die Bestimmung geschieht so, dass man das Gas aus dem Hahn *h* in das Gefäss *P* treten lässt, welches platinirten Bimsstein enthält, und ohne zu erwärmen, in den Cylinder *g'* leitet. Dieser ist bis zu einer Marke mit Bleiacetatlösung gefüllt und hat dieselbe Grösse wie der Cylinder *g*, welcher die Musterflüssigkeit enthält. Das Volumen derselben ist gleich dem in *g'* befindlichen und wird durch eine Marke angezeigt. Es ist darin so viel Bleisulfid enthalten, dass die Menge des-

selben 0,0025 *g* Schwefel entspricht. Diese Musterflüssigkeit wird dem Apparate in einer verschlossenen Flasche beigegeben, welche vor dem Gebrauche umgeschüttelt werden muss. Das durch *g'* strömende Gas gelangt in den Aspirator *A*. Das dem letzteren entfliessende Wasser wird in dem Cylinder *C* gemessen und entspricht einem gleichen Volumen verbrauchten Gases. *C* ist mit einer Theilung versehen, von welcher ein Theilstrich $^1/_{2000}$ Cubikfuss bedeutet. Man fährt mit dem Einleiten des Gases so lange fort, bis die Flüssigkeit in *g'* dieselbe Färbung wie in *g* hat, d. h. bis ein bestimmtes, in *C* gemessenes Volumen Gas so viel Bleisulfid gebildet hat, wie 0,0025 *g* Schwefel entspricht. Ist z. B. in den Cylinder *C* bis zum 30. Theilstriche Wasser geflossen, so enthalten $^{30}/_{2000}$ Cubikfuss Gas 0,0025 *g S* in Form von Schwefelwasserstoff. Um die Färbung in *g* und *g'* recht deutlich zu machen, wird hinter denselben ein weisser Papierschirm *B* aufgestellt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes soll ungefähr 14 Liter in der Stunde betragen; dieselbe ist erreicht, wenn beim Einstellen des Hahnes *h* und vor Ausführung des Versuches das aus dem Ableitungsrohre vor *P* ausströmende, angezündete Gas eine Flammenlänge von 25 mm hat.

Zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes erwärmt man *P* durch eine untergestellte, von einem Umhüllungscylinder gegen Luftzug geschützte Flamme. Nach Harcourt muss man wegen der unvollständigen Umwandlung 7 bis 8 *g* Schwefel pro 100 Cubikfuss Gas dem gefundenen Resultate hinzu addiren.

Ammoniak. Die Bestimmung geschieht maassanalytisch, indem man das Gas durch titrirte Schwefelsäure strömen lässt und den Ueberschuss der angewendeten Säure durch Alkali zurücktitrirt. Da im gereinigten Leuchtgase nur geringe Mengen Ammoniak vorkommen, so muss man ein grösseres Volumen Gas, 100 Liter, und eine sehr verdünnte Säure, $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure, zur Untersuchung verwenden. In den meisten Fällen werden 2 bis 5 cm zur Absorption genügen. Man bringt dieselben in einen etwa 2 cm weiten und 25 cm hohen Absorptionscylinder, lässt das Gas vermittelst eines, bis fast zum Boden reichenden, ziemlich dünnen Glasrohres mit einer Geschwindigkeit von 15 bis 20 Liter in der Stunde durch die mit etwas Wasser versetzte Säure streichen und misst dasselbe direct in einem Experimentirgasmesser. Letzterer ist mit einem selbstthätigen Absperrungshahn versehen, welcher nach einem Durchgange von 100 Liter in Wirksamkeit tritt. Man spült dann den Inhalt des Cylinders in ein kleines Becherglas, erhitzt, um Kohlendioxyd auszutreiben, zum Sieden [1]), färbt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Rosolsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück. 1 ccm $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,85 g Ammoniak auf 100 cbm Gas berechnet.

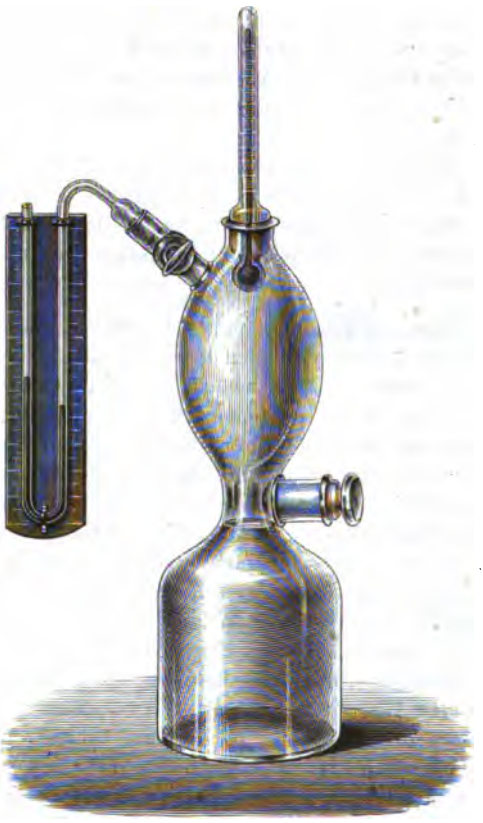
[1]) Bei Anwendung von Dimethylorange als Indicator ist das Erhitzen nicht erforderlich.

Cyan. Der qualitative Nachweis dieses Gases wird durch Hindurchleiten eines grösseren Volumens Gas durch concentrirte Kali- oder Natronlauge bewirkt; man fügt dann eine Eisenoxyd enthaltende Eisenoxydullösung hinzu, schüttelt um und säuert mit Salzsäure an; bei Gegenwart von Cyan hinterbleibt ein blauer Niederschlag von Eisencyanürcyanid.

Quantitativ lässt sich das Cyan bestimmen, indem man ein grösseres Volumen des Gases, welches man vorher durch Phosphorsäure von Ammoniak befreit hat, über Natronkalk leitet, diesen in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gebildete Ammoniak bestimmt.

Kohlendioxyd. Zur Bestimmung desselben dienen die Apparate von Rüdorff und Cl. Winkler, deren Handhabung S. 151 ff. beschrieben ist (selbstverständlich fällt hier das vorherige Durchleiten des Gases durch ein Schwefelwasserstoff absorbirendes Mittel weg).

Fig. 58.



Vielfache Anwendung findet auch der Apparat von Oechelhäuser[1]), welcher zwar schnelles und leichtes Arbeiten gestattet, jedoch nicht so genaue Resultate liefert wie die beiden vorher erwähnten Apparate. Derselbe (Fig. 58) besteht aus zwei birnförmigen, verbundenen Glasgefässen. Das obere trägt zwei Tubulaturen; in die eine ist ein Thermometer eingeschliffen, dessen Kugel in das Gefäss hineinragt, während die andere mit einem einfach durchbohrten Glashahn versehen ist und sich zu einer Röhre erweitert, in welche das conische Ende eines Quecksilbermanometers eingepasst ist. Das untere Gefäss ist mit dem oberen durch einen engen Hals verbunden, welcher eine durch einen Stöpsel verschliessbare Durchbohrung hat. Bis zu der Verengung des

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 92.

Halses ist der Apparat mit einer Auflösung von ungefähr 16 *g* Kaliumhydroxyd gefüllt. Dieselbe muss vor dem Gebrauche einige Mal mit Leuchtgas geschüttelt werden, um die Absorptionsfähigkeit für die übrigen Bestandtheile des Gases aufzuheben. Bei Beginn des Versuches entfernt man den mittleren Stöpsel, nimmt das Manometer ab, verbindet den Glashahn mit der Gasleitung, lässt rasch ungefähr 3 Liter Gas durch den Apparat strömen, steckt den Stöpsel wieder ein und schliesst den Hahn. Um den Druck auszugleichen, dreht man den Hahn einige Mal um und schreitet nach dem vorherigen Ablesen der Temperatur zur Absorption. Man fasst den Apparat mit einem dicken wollenen Lappen an, um Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden und benetzt durch seitliches Neigen die Wände des oberen Gefässes mit Kalilauge. Nach einigen Minuten setzt man das Manometer ein und stellt durch Drehen des Hahnes die Verbindung mit dem Innern des Apparates her. Die Scala des Manometers ist so getheilt, dass man aus der Niveaudifferenz des Quecksilberstandes direct den Procentgehalt an Kohlendioxyd ablesen kann. Ist das Thermometer gestiegen, so muss man für jeden Grad Temperaturerhöhung $^1/_3$ Proc. dem gefundenen Resultate hinzufügen.

III. Leuchtkraft. Zur Ermittelung der Leuchtkraft verbrennt man ein bestimmtes Volumen Leuchtgas in einem Brenner von vorgeschriebener Form und vergleicht die erzeugte Flamme in Bezug auf ihre Leuchtkraft mit einer anderen als Lichteinheit (Normalflamme) dienenden Lichtquelle. Diese Vergleichung oder Messung wird mit Hülfe der Photometer ausgeführt.

Lichteinheit oder Normalflamme. Ein allgemein gültiges Lichtmaass oder eine Lichteinheit ist bis jetzt nicht vorhanden. Alle bislang benutzten Flammen sind mehr oder weniger unvollkommen und genügen häufig nur in sehr geringem Maasse der an eine Lichteinheit zu stellenden Anforderung, nämlich dass dieselbe zu jeder Zeit und an jedem Orte unveränderlich wieder herzustellen sei. Am häufigsten verwendet man als Lichtmaass die Flamme der Kerzen oder der Carcellampe (letztere jedoch ausschliesslich in Frankreich), und unter gewissen Bedingungen auch Leuchtgasflammen selbst. Während in England nur eine einzige Kerzenart gebraucht wird, welche ganz bestimmten Bedingungen genügen muss, sind in Deutschland die Vorschriften in Betreff der zu verwendenden Kerzen sehr mannigfaltig und noch dazu häufig sehr mangelhaft. In den letzten Jahren hat der Verein der deutschen Gas- und Wasserfachmänner eine Uebereinstimmung zu erzielen gesucht und eine später zu beschreibende Paraffinkerze als Vereinskerze angenommen. Die Kerzen sowohl wie die Carcellampe sind jedoch nicht constant in ihrer Lichtstärke, sondern mehr oder weniger grossen Schwankungen unterworfen, so dass die von v. Hefner-Alteneck in neuester Zeit angegebene Amylacetatlampe, welche der an ein Lichtmaass zu stellenden Anforderung der Constanz und leichten Reproducirbarkeit am besten von

allen vorgeschlagenen Lichtquellen genügt, sich in Deutschland rasch Verbreitung verschafft hat und die Kerze ganz zu verdrängen scheint.

Englische Wallrath- oder Spermacetikerze (London Standard Spermaceti Candle). Dieselbe ist aus Wallrath hergestellt und hat einen Docht, welcher aus drei Strängen mit je 17 baumwollenen Fäden zusammengeflochten ist. Die Dicke der Kerze beträgt am oberen Ende 20 und am unteren 21 mm; sechs Stück von derselben sollen auf ein Pfund gehen. Die normale Flammenhöhe ist $1^3/_4$″ engl. (44,5 mm) bei einem stündlichen Consum von 120 Grains (= 7,78 g) Wallrath. Letzterer ist jedoch nicht constant, sondern grösseren oder geringeren Schwankungen ausgesetzt; es ist daher für den Gebrauch der Kerze die Vorschrift hinzugefügt, dass der Consum beim Photometriren nicht grösser als 126 und nicht kleiner als 114 Grains sein soll. Bleibt derselbe innerhalb dieser Grenzen, so soll die Lichtstärke proportional dem Verbrauche der Kerze gerechnet und eine darauf bezügliche Correctur der gemessenen Lichtstärke der Leuchtgasflamme vorgenommen werden; im anderen Falle ist die Beobachtung zu verwerfen.

Bei den photometrischen Messungen in England wird daher während der Beobachtungszeit der Materialverbrauch der Kerze mitbestimmt. Am häufigsten benutzt man dazu die Kerzenwage von Keates[1]) (Fig. 59). Der Kerzenhalter *J*, in welchem man die Normalkerze in der gewünschten Höhe durch die Schraube *K* befestigt, wird vermittelst der Stahlarme *L* von der Schneide *F* des ungleicharmigen Wagebalkens *A* getragen. An dem langen Arm von *A* ist ein verschiebbares Gewicht *E* angebracht; dasselbe wird, nachdem die Kerze angezündet und in normales Brennen gekommen ist, so weit langsam nach der Mitte zu verschoben, dass der sich vor der Scala *D* bewegende Zeiger *C* nach rechts ausschlägt. Ein zu starkes Heben des langen Armes von *A* wird durch die an seinem Ende angebrachte Arretirung *G* verhindert. Mit dem Abbrennen der Kerze vermindert sich das Gewicht derselben, und der Zeiger *C* nähert sich wieder dem Nullpunkt von *D*. Ist dieser erreicht, so notirt man diesen Zeitpunkt, indem man eine Secundenuhr in Thätigkeit setzt, und beginnt die Beobachtung über den Consum der Kerze und die photometrischen Messungen. Nach Beendigung der letzteren löscht man die Kerzenflamme, liest die zu den Messungen gebrauchte Zeit ab und bestimmt den Consum der Kerze während dieser Zeit, indem man die Schale *N* mit Gewichten so weit belastet, bis der Zeiger *C* wieder auf Null zeigt. Das aufgelegte Gewicht ist gleich dem verbrannten Kerzenmaterial während der Beobachtungszeit. Die ganze Vorrichtung wird fest an dem einen Ende eines Photometers angebracht.

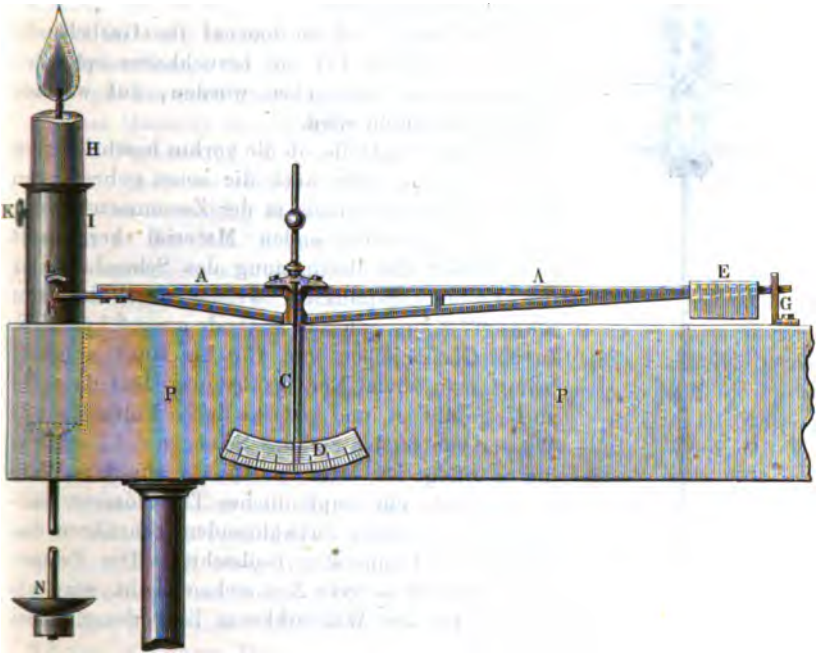
Die Wallrathkerze wird in London resp. England beim Photometriren frei brennend verwendet. Die vorkommenden Schwankungen

---

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, S. 209; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 71.

in der Flammenhöhe und in Folge dessen auch in der Lichtstärke sucht man durch die auf den Consum der Kerze Bezug nehmenden Correctionen zu compensiren. Bei einer bestimmten gleichbleibenden Flammenhöhe der Kerze ist die Lichtstärke der Kerzenflamme wenig veränderlich und für praktische Zwecke hinreichend constant. Es würde aber allzuviel Zeit in Anspruch nehmen, wenn man eine bestimmte Flammenhöhe bei einer frei brennenden Kerze abwarten wollte, da die Flamme nur selten gerade 44,5 mm hoch ist; ausserdem würde in diesem Falle auch die Lichtentwickelung beeinflusst werden durch die nicht gleichbleibende, sondern

Fig. 59.



mehr oder weniger geneigte Stellung des Dochtes. Man stellt daher, wie es meistens in Deutschland, so auch in Berlin, gebräuchlich ist, die gewünschte Flammenhöhe von 44,5 mm am besten her, indem man die Kerze nicht frei brennen lässt, sondern den Docht putzt. Man schneidet bei der im vollen Brennen begriffenen Kerze den Docht so weit ab, dass die Flamme zunächst eine etwas geringere Höhe zeigt, wartet dann, bis sie die verlangte Höhe erreicht hat, und photometrirt während dieses kurze Zeit andauernden Zustandes. Der Docht soll dabei ganz aufrecht stehen. Nach Untersuchungen von Rüdorff[1]) ist die Veränderlichkeit in der Lichtstärke unter diesen Bedingungen sehr gering.

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1869, S. 577.

Um die Flammenhöhe bequem messen zu können, ist mit dem Kerzenhalter ein verstellbarer Stift verbunden, welcher zwei feine Metallspitzen in der verlangten Entfernung (44,5 mm) trägt (Fig. 60). Die untere Spitze wird so gestellt, dass sie genau auf den untersten Theil der Flamme zeigt. Als solcher wird die Stelle angesehen, an welcher der blaue Theil der Flamme am Docht beginnt und denselben berührt; dieselbe ist leicht kenntlich an dem hier beginnenden Schwarzwerden des Dochtes. Sobald die Spitze der Flamme die obere Metallspitze berührt oder in dieselbe Horizontalebene gelangt, werden die photometrischen Messungen vorgenommen.

Fig. 60.

Von G. Krüss ist im Journal für Gasbeleuchtung 1883, Seite 717 ein brauchbares optisches Flammenmaass angegeben worden, auf welches hiermit verwiesen wird.

Eine gute Controlle, ob die vorhin beschriebenen Wallrathkerzen oder auch die sonst gebrauchten Kerzensorten aus einem in der Zusammensetzung möglichst gleichbleibenden Material hergestellt sind, liefert die Bestimmung des Schmelz- oder des Erstarrungspunktes, welche nach der von Rüdorff[1]) angegebenen Methode ausgeführt wird. In ein Glaskölbchen von 150 bis 200 ccm Inhalt bringt man soviel Kerzensubstanz, dass dasselbe zu $^2/_3$ gefüllt ist, und bewirkt durch Eintauchen in Wasser von 60 bis 80° das Schmelzen. Nachdem dieses erfolgt ist, wird das Gefäss aus dem Wasser entfernt, ein empfindliches Thermometer eingetaucht und unter fortwährendem Umrühren das Sinken der Temperatur beobachtet. Die Temperatur, auf welcher das Thermometer längere Zeit stehen bleibt, wird als Erstarrungspunkt betrachtet. Bei der Wallrathkerze liegt derselbe bei 43,5 bis 44,5°.

Die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner ist aus Paraffin von einem Erstarrungspunkte nicht unter 55° C. hergestellt. Sie hat einen Durchmesser von 20 mm und ist so lang, dass sechs Kerzen 500 g wiegen. Der Docht soll möglichst gleichförmig aus 24 baumwollenen Fäden hergestellt sein; 1 m desselben soll im trockenen Zustande 0,668 g wiegen. Die Flammenhöhe bei den Messungen soll 50 mm betragen.

Anfänglich hatte man die Bedingung aufgestellt, dass nur die frei brennende, nicht geputzte Flamme, und zwar während der Zeit, in welcher sie gerade die Höhe von 50 mm zeigte, zu Messungen zu verwenden

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1869, S. 581.

sei, später hat man aber von dieser schwierig zu erfüllenden Vorschrift Abstand genommen und das Putzen des Dochtes gestattet. Nach den Versuchen von Rüdorff[1]) zeigt diese Kerze jedoch eine nicht genügende Constanz der Lichtstärke und steht darin der Wallrath- und der Münchener Stearinkerze nach. Der Grund dafür dürfte vorzugsweise in der Beschaffenheit des dünnen Dochtes der Paraffinkerze zu suchen sein, da die geringste Ungleichheit von viel erheblicherem Einflusse ist als bei dickem Dochte.

Die Münchener Stearinkerze[1]) soll in der Stunde 10,2 bis 10,6 g Material bei 52 mm Flammenhöhe verzehren und aus einem Stearin von 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt sein.

Die Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck[2]). Bei der Amylacetatlampe ist der Einfluss des Dochtes ein äusserst geringer; es wird ein Brennmaterial, Amylacetat, verwendet, welches eine in immer gleicher Qualität und ziemlich billig zu beschaffende, einheitliche, chemische Verbindung darstellt. Ausserdem bleibt die Flammenhöhe der Lampe, nachdem sie einige Zeit gebrannt hat, lange constant. Es ist daher der Vorschlag Hefner-Alteneck's als ein bedeutender Fortschritt in der Beschaffung eines Lichtmaasses zu bezeichnen, da derselbe den an ein solches zu stellenden Bedingungen, Constanz und leichte Reproducirbarkeit, am vollkommensten von allen bis jetzt empfohlenen Mitteln Genüge leistet. Eine Unannehmlichkeit, welche jedoch nicht so sehr ins Gewicht fällt, ist die grosse Empfindlichkeit der Flamme gegen Erschütterung und selbst geringen Luftzug. Ausserdem hat die Spitze der Flamme nicht so deutliche Conturen wie bei den Kerzen. Diesem Uebelstande kann theilweise dadurch abgeholfen werden, dass man den hellen Theil der Flamme durch irgend eine Vorrichtung abblendet und die Spitze dadurch dem Auge leichter erkennbar macht.

Nach dem Vorschlage von Hefner-Alteneck „ist die Lichteinheit die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen".

Eine nach dieser Vorschrift hergestellte Lampe ist in den nachfolgenden Figg. 61 u. 62 (a. f. S.) im Verticalschnitt und Grundriss in halber Grösse abgebildet.

Die Flammenhöhe ist bezeichnet durch die Visirlinie über die beiden Kanten *a* und *b*. Sie wird eingestellt, indem man durch die

[1]) Schilling, Journal für Gasbeleuchtung 1877, S. 190 und Handbuch, 3. Aufl., S. 206.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1883, S. 880; 1884, S. 73, 766. C. Blatt f. Elektrotechnik 5, 65; Elektrotechnische Zeitschrift 5, 20.

Flammenspitze nach den von der Flamme hell beschienenen Kanten *a* und *b* visirt und durch Drehen der Scheibe *S* die Flammenhöhe so regulirt, dass die Spitze des hellen Kerns der Flamme, welche etwa $^1/_2$ mm unter der äussersten Spitze eines nur halbleuchtenden, den Kern umgebenden Saumes auftritt, von unten her die Visirlinie berührt. Die beiden der Flamme zugekehrten Kanten *a* und *b* werden blank gehalten.

Der Docht ist aus groben, weichen Baumwollenfäden hergestellt und hat hinsichtlich seiner inneren Beschaffenheit nur den Bedingungen zu entsprechen, dass er das Dochtröhrchen ganz und sicher ausfüllt und dass er den Brennstoff im Ueberschuss über die verbrennende Menge emporzusaugen im Stande ist. Aus diesem Grunde darf er nicht zu stark in das Dochtröhrchen eingepresst sein. Es lassen diese Bedingungen einen ziemlich weiten Spielraum zu, innerhalb dessen die Beschaffenheit des

Fig. 61.

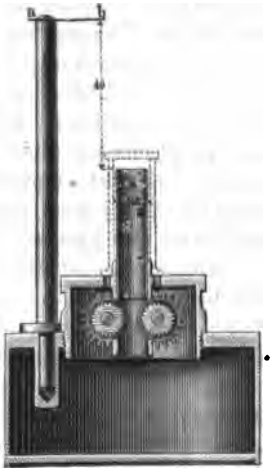


Fig. 62.

Dochtes ganz gleichgültig ist. Man braucht in diesem Punkte darum nicht übermässig ängstlich zu sein, weil ein Versehen oder ein Fehler darin sich in einem Auf- und Abgehen der Flammenspitze anzeigt, also leicht erkannt und vermieden werden kann. — Man stellt den Docht am einfachsten her aus einzelnen Fäden, am besten von sogenannten Lunten oder Dochtgarnen, einem groben sehr weichen Baumwollengespinnst, oder auch aus einer entsprechenden Anzahl gewöhnlicher, dicker und weicher Baumwollenfäden. — Die einzelnen Fäden werden ohne weitere Verflechtung oder Umstrickung zu einem Strange parallel zusammengelegt, bis zu einem Gesammtdurchmesser, welcher sich noch leicht bis zu dem Durchmesser des Dochtröhrchens (8 mm) zusammendrücken lässt. Umstrickte, in der richtigen Stärke von vorn herein hergestellte Dochte kann man aber, wo solche zu bekommen sind, der grösseren Bequemlichkeit wegen ebenfalls verwenden. Dieselben folgen

etwas sicherer der Drehung der gezahnten Rädchen beim Reguliren der Dochtstellung.

Das ebene Abschneiden des Dochtes bewerkstelligt man am besten bei feuchtem Zustande desselben mittelst einer scharfen gebogenen Scheere, indem man den Docht etwas in die Höhe schraubt, die einzelnen Fäden ein wenig ausbreitet und dann sie einzeln so lange zuschneidet, bis nach wiederholtem Zurückziehen in die Ebene der Rohrmündung die sämmtlichen Enden gleiche Länge zeigen.

Die Menge des in der Lampe enthaltenen Brennstoffs ist gleichgültig, so lange nur der Docht mit allen seinen Fäden in dieselbe eintaucht.

Das Dochtröhrchen ist aus Neusilber hergestellt und in die Lampe gut passend eingesteckt, so dass man es sowohl herumdrehen, als auch für den Fall einer Beschädigung auswechseln kann. Beim Einsetzen desselben ist zu beachten, dass es fest unten auf dem betreffenden Ansatze steht, weil sonst das Flammenmaass unrichtig zeigen würde. — Von Zeit zu Zeit ist das Dochtröhrchen von einem sich darauf absetzenden braunen, dickflüssigem Rückstande zu reinigen, was am besten geschieht, so lange das Röhrchen heiss ist.

Die Leuchtkraft der Flamme ist nur dann die normale, wenn die vorgeschriebene Flammenhöhe vorhanden ist. Um diese aber dauernd erzielen zu können, muss die Lampe in vollkommen ruhiger Luft brennen. Es ist auch zu bemerken, dass sich Bewegungen in der umgebenden Luft früher durch ein periodisches Auf- und Abgehen der Flammenspitze, als durch ein seitliches Ausbiegen der Flamme erkennbar machen. Für genaueste Einstellung der Flammenhöhe soll die Lampe nicht nur absolut zugfrei, sondern auch vor jeder Erschütterung geschützt aufgestellt sein. Selbst die in einem Gebäude vorkommenden Erschütterungen zeigen sich an der Flamme durch ein geringes Auf- und Abtanzen der Spitze. Man wird anfänglich einige Schwierigkeiten darin finden, die Flamme zum ruhigen Brennen zu bringen, um so mehr müssen die oben angeführten Vorschriften beachtet werden.

Die Luftlöcher *m* und *n*, welche zu beiden Seiten des Dochtröhrchens angebracht sind, dürfen nicht verstopft sein.

Die Temperatur der umgebenden Luft ist nur von Einfluss auf die Dochtstellung und zwar in dem Sinne, dass eine höhere Lufttemperatur eine tiefere Stellung des Dochtes bei der gleichen Flammenhöhe bedingt.

Auf die Leuchtkraft der Flamme ist die Verschiedenheit der Dochtstellung, bei welcher die constante Flammenhöhe eintritt, ohne bemerkbaren Einfluss.

In wie weit der Luftdruck die Leuchtkraft beeinflusst, ist noch nicht festgestellt. Von sehr beträchtlichem Einfluss ist aber der Grad der Reinheit der Luft; der Beobachtungsraum sollte nach jeder Messung gelüftet werden.

Die Grösse der oben definirten Lichteinheit, verglichen mit einer bisher bestehenden, ist gleich der mittleren Leuchtkraft einer englischen

Spermaceti-Normalkerze von Sugg, d. h. bei einer Flammenhöhe derselben von etwa 43 mm, welche von der Stelle, wo der Kerzendocht schwarz zu werden beginnt, bis zur höchsten Flammenspitze zu messen ist.

Carcel-Lampe[1]). In Frankreich wird auf den Vorschlag von Dumas und Regnault die Flamme der Carcellampe, welche mit Rüböl gespeist wird und einen runden Docht hat, als Lichteinheit bei den photometrischen Messungen benutzt. Die Maassverhältnisse der Lampe, bezw. des Brenners (Bec Carcel) sind folgende, bestimmt vorgeschriebene:

Aeusserer Durchmesser des Dochtrohres	23,5 mm
Innerer Durchmesser des Dochtrohres (oder des inneren Luftzugrohres)	17,0 „
Durchmesser des äusseren Luftzugrohres	45,5 „
Höhe des Glascylinders	290,0 „
Entfernung der Verengung des Cylinders vom Fusse desselben	61,0 „
Aeusserer Durchmesser des Cylinders unmittelbar unter der Verengung	47,0 „
Aeusserer Durchmesser des Cylinders am oberen Ende . . .	34,0 „
Mittlere Dicke des Glases	2,0 „

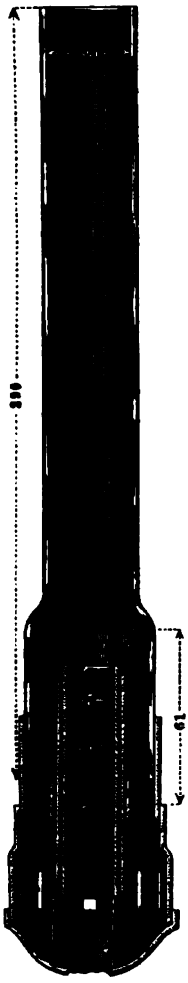
Als Docht soll ein unter dem Namen Leuchtthurmdocht bekannter gebraucht werden, welcher aus 75 Fäden geflochten ist und trocken pro Decimeter 3,6 g wiegt. Derselbe soll im trockenen Zustande verwendet und muss daher an einem trockenen Orte oder in einer Büchse aufbewahrt werden, welche in einem Doppelboden behufs Wegnahme der Feuchtigkeit gebrannten Kalk enthält. Zum jedesmaligen Gebrauche setzt man einen neuen Docht ein, schneidet denselben scharf über dem Dochtrohre ab, füllt die Lampe bis zur Gallerie mit Oel, pumpt das Oel auf, zündet an, nachdem man den Docht 5 bis 6 mm aus dem Rohre herausgeschraubt hat, und setzt den Cylinder auf. Um jetzt den Oelconsum zu reguliren, wird der Docht noch mehr emporgeschraubt, so dass derselbe 10 mm hoch frei aus der Dochtröhre hervorragt, und der Cylinder so gestellt, dass sich seine Verengung 7 mm über dem Dochtende befindet. Um letztere Einstellung bequem ausführen zu können, ist mit dem Dochthalter eine Messvorrichtung mit zwei Spitzen angebracht. Die untere Spitze wird auf das Dochtende eingestellt, während man den Cylinder so verrückt, dass eine an demselben angebrachte Marke mit der oberen Spitze zusammenfällt. Die Lichtstärke der Lampe soll als normal betrachtet werden, wenn letztere genau 42 g Oel in der Stunde verbraucht. Man erreicht dies annähernd durch eine nachträgliche geringe Verschiebung des Dochtes. Ist der Consum der Lampe nicht genau 42 g, hält sich derselbe aber zwischen 40 und 44 g, so ist nach den Versuchen von Audouin und Bérard das Verhältniss zwischen dem Oelconsum und der entwickelten Helligkeit nahezu constant, und

[1]) Schilling, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 213, Journal für Gasbeleuchtung 1877, S. 190.

man muss eine procentische Correction der gemessenen Helligkeit vornehmen. Bei einem Mehr- oder Minderverbrauch ausserhalb dieser Grenzen sind die Beobachtungen als fehlerhaft zu verwerfen.

Harcourt's Pentanflamme[1]). Harcourt benutzt als Lichteinheit die Flamme einer Mischung von 210 Vol. Pentangas mit 600 Vol. Luft, welche mit einer Geschwindigkeit von $^1/_2$ Cubikfuss engl. (14,158 Liter) in der Stunde aus einem $^1/_4$ Zoll engl. weiten (6,35 mm) Messingrohre ausströmt. Bei 60° F. (15,6° C.) und 30 Zoll engl. Barometerstand beträgt die Länge einer solchen Flamme $2^5/_{16}$ Zoll engl. (58,7 mm); die Lichtstärke derselben ist gleich derjenigen der englischen Wallrathkerzen und soll sehr constant sein, weshalb die Pentanflamme häufiger in England Anwendung zu photometrischen Messungen findet. Selbst wenn die Mischung aus Pentan und Luft nicht ganz normal zusammengesetzt ist, soll es für den praktischen Gebrauch genügen, die Flamme auf der vorhin angegebenen Höhe von $2^5/_{16}$ Zoll zu halten, um die normale, als Lichteinheit definirte Helligkeit zu erhalten.

Fig. 63.



Das Pentan wird aus dem amerikanischen Petroleum durch Destillation desselben bei 50° C. erhalten und ist eine Flüssigkeit von 0,6298 bis 0,63 specif. Gewicht mit einer Dampfdichte von 37 (Wasserstoff = 1 gesetzt).

Man stellt die Mischung aus Pentan und Luft her, indem man zu 600 Vol. Luft, welche in einem durch Wasser abgesperrten Gasometer enthalten sind, 1 Vol. flüssiges Pentan vermittelst eines Trichters mit Hahn hinzubringt. Die angewandte Menge flüssiges Pentan verdampft sehr rasch und entspricht 210 Vol. Pentangas bei 15,6 C. Durch die mit der Temperatur etwas wechselnde, geringe Absorptionsfähigkeit des Absperrwassers für Pentan wird kein in Betracht zu ziehender Fehler veranlasst.

Mehrfach hat man versucht, das Leuchtgas selbst zur Herstellung einer Lichteinheit zu benutzen.

Methven[2]) will ein Normallicht herstellen, indem er den obersten und untersten Theil der Flamme eines Argandbrenners, welche in ihrer Ausdehnung und Lichtstärke am meisten schwanken, durch einen Schirm abblendet und das durch einen, in diesem Schirm 1 Zoll engl. (25,4 mm) hohen und $^1/_4$ Zoll

[1]) Chem. News 36, 103; 44, 243. Rep. of British Assoc. f. the Adv. of Sc. 1885, p. 426. — [2]) Journal für Gasbeleuchtung 1879, S. 42, 690.

(6,3 mm) breiten, Spalt fallende Licht als Lichteinheit benutzt. Derselbe behauptet, dass bei gleichbleibender Höhe der Argandflamme, 3 Zoll (76 mm) und bei richtiger Einstellung des Spaltes auf den lichtstärksten Theil der Flamme, die durchfallende Lichtmenge genügend constant bleibe, um für praktische Zwecke brauchbar zu sein. Sie entspreche genau derjenigen von zwei englischen Wallrathkerzen, selbst wenn die Leuchtkraft des verbrannten Leuchtgases zwischen 15 bis 35 Kerzen schwanke.

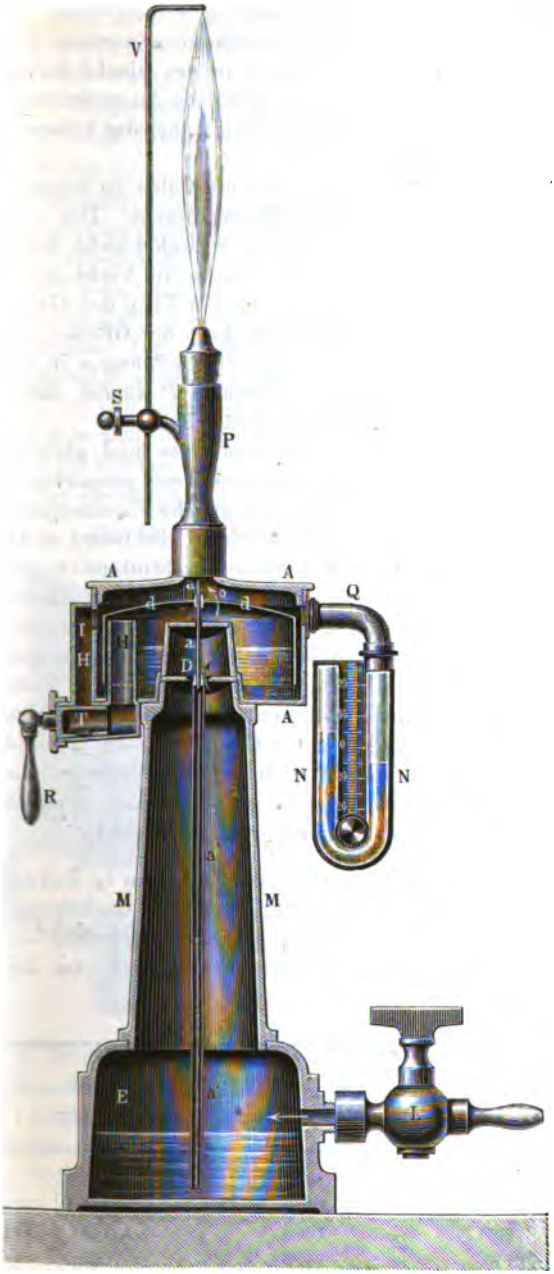
Nach den Untersuchungen von Rüdorff und einer Commission des Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner [1]) ist diese Behauptung nicht zutreffend, und die Verbreitung, welche die Methven'sche Vorrichtung in England gefunden hat, nicht gerechtfertigt.

Photorheometer von Giroud. Grösseren Anspruch auf Genauigkeit als Normallicht kann die von Giroud [2]) vorgeschlagene, und häufiger benutzte, mit Hülfe seines Photorheometers erzeugte Flamme eines Einlochgasbrenners erheben. Das Photorheometer dient dazu, das Volumen des aus einem Einlochbrenner strömenden Gases und mithin auch die Höhe der erzeugten Gasflamme für längere Zeit constant zu erhalten. Dasselbe ist in Fig. 64 veranschaulicht. Das Gas tritt in den Raum E, umspült das Rohr a', passirt die Oeffnung D, durch welche a' hindurchgeht und sich dort conisch verjüngt, kommt durch eine zweite darüber liegende Oeffnung und gelangt unter die aus leichtem Kupferblech hergestellte Glocke d. Das Rohr a' mündet oberhalb der Glocke d und ist in seinem dünneren Theile a fest mit d verbunden; der Durchmesser der Anschliessungsfläche ist genau gleich dem inneren Durchmesser von a'. Die Weite der Oeffnung D ist ebenfalls gleich der lichten Weite von a'. Die Glocke d und das Rohr a' tauchen beide in Glycerin, sind dadurch unten abgesperrt und schwimmen darin. Die Glocke d ist in ihrer Decke mit einer kleinen runden Oeffnung o versehen, durch welche das Gas weiter strömt und schliesslich zum Brenner P gelangt. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Oeffnung o strömt, ist abhängig von dem Unterschiede des Gasdruckes unterhalb und oberhalb der Glocke. In dem Raume E übt der wechselnde Eingangsdruck des Gases keinen bewegenden Einfluss auf die Röhre a' aus, sondern äussert sich nur durch ein Steigen oder Fallen des Glycerins innerhalb a'. Die Fläche des Glycerins in F ist als constant zu betrachten, weil der Querschnitt von a' im Verhältniss zu dem von E als verschwindend klein zu betrachten ist. Bezeichnet P den Druck unter der Glocke auf die Einheit der Oberfläche S, und ist s, die Fläche welche a mit der Glocke d verbindet, gleich der lichten Weite von a', so ist die von unten nach oben wirkende Kraft $= P\,(S - s)$. Von oben nach unten wirkt der Gasdruck über der Glocke d, welcher grösstentheils abhängt

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1880, S. 217, 330, 380, 465.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1874, S. 129, 159; 1880, S. 700. Giroud, „Traité de la Pression" 1873. Schilling, Handbuch, S. 203. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 93.

Fig. 64.



von dem Widerstande beim Ausfluss des Gases aus der Brenneröffnung und sich durch die Glocke d auf die Röhre a' bis zur Glycerinsäule darin fortpflanzt. Derselbe ist gleich $P'(S - s)$. Ausserdem äussert noch das Gewicht π der Glocke eine nach unten wirkende Kraft.

Der Gleichgewichtszustand der Glocke wird daher durch die Gleichung ausgedrückt:

$$P(S - s) = P'(S - s) + \pi.$$

Der Ueberdruck, welcher an der Oeffnung o in der Glocke d herrscht, ist mithin

$$P - P' = \frac{\pi}{S - s}.$$

Da π, S und s constant sind, so ist auch der Ueberdruck constant.

Wird derselbe momentan stärker, so hebt sich die Glocke d und mit ihr der Conus an a', welcher dann die Oeffnung D mehr verschliesst; es strömt weniger Gas zu, und es tritt erst dann wieder Gleichgewicht ein, wenn die normale Druckdifferenz wieder hergestellt ist.

Wird der Ueberdruck momentan schwächer, so findet eine entgegengesetzte Bewegung statt. Bei diesem sich derartig selbstständig erhaltenden Gleichgewichtszustande ist das Ausströmungsquantum des Gases von der Weite der Ausströmungsöffnung *o* in der Glocke *d* und vom specifischen Gewichte des Gases abhängig. Wird die Ausströmungsöffnung und die Art des Gases nicht verändert, so bleibt auch das Volumen des ausströmenden Gases unveränderlich.

Um den Consum des Brenners *P* verschieden einstellen zu können, ist das U-Rohr *H* mit Hahn *T* und Handgriff *R* angebracht. Der eine Schenkel *H* mündet unter der Glocke *d*, der andere Schenkel steht durch die Oeffnung *J* mit dem Raume oberhalb der Glocke in Verbindung. Oeffnet man den Hahn *T* durch Drehung, so strömt ein Theil des Gases, ohne die Oeffnung *o* zu passiren, in den Raum oberhalb der Glocke, wodurch dieselbe Wirkung erzielt wird, als ob man die Oeffnung *o* in der Glocke *d* vergrössert hätte. Der Consum des Brenners *P* wächst daher und lässt sich durch Einstellung von *T* beliebig feststellen.

Giroud hat festgestellt, 1) dass bei gleichem Gase und gleicher Brenneröffnung die Flammenhöhe des Einlochbrenners direct proportional dem Consum ist, 2) dass für verschiedenes Gas und gleiche Flammenhöhe der Consum im umgekehrten Verhältniss zur Leuchtkraft des Gases steht, und 3) dass bei Gasen verschiedener Leuchtkraft die Lichtintensität der Flamme eines Einlochbrenners von bestimmter Höhe constant bleibt, wenn auch die Leuchtkraft des Gases um 15 Proc. auf und ab schwankt. Giroud schlug daher vor, als Lichteinheit bei photometrischen Messungen die 67,5 mm hohe Flamme eines Einlochgasbrenners von 1 mm Weite zu verwenden. Eine Flamme von dieser Höhe entwickelt eine constante Helligkeit, welche gleich $^1/_{10}$ derjenigen eines Carcelbrenners ist und annähernd gleich der einer Wallrathkerze (0,96). Die Flammenhöhe lässt sich leicht mit Hülfe des Photorheometers einstellen und constant erhalten. Die verlangte Höhe wird durch den Draht *V* markirt.

Vergleichung der verschiedenen Normalflammen in Bezug auf ihre Lichtstärke. Aus Schilling's Handbuch für Gasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 214 ist die folgende Tabelle entnommen, welche angiebt wie viele der verschiedenen Normalflammen nöthig sind, um die gleiche Leuchtkraft herzustellen.

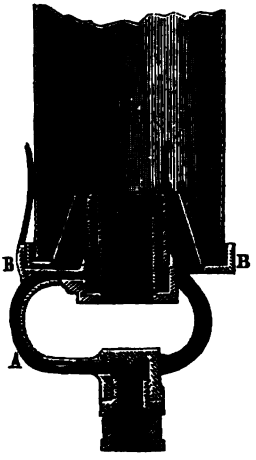
Kerze des Vereins der deutschen Gasfachmänner	Münchener Kerze	Englische Spermacetikerze	Pariser Carcellampe
1000	887	977	102
1128	1000	1102	115
1023	907	1000	104
9826	8715	9600	1000

Die Giroud'sche Einheit ist gleich $^1/_{10}$ Carcel, oder 0,983 Vereinskerze, oder 0,96 Wallrathkerze.

Die Hefner-Alteneck'sche Amylacetatflamme ist gleich einer englischen Wallrathkerze von 43 mm Flammenhöhe. Nach den Messungen des Referenten ist sie gleich 0,965 Wallrathkerze, wenn diese bei der normalen Flammenhöhe von 44,5 gemessen wird.

Brenner. In Betreff der zu den photometrischen Versuchen zu verwendenden Leuchtgasbrenner herrscht in Deutschland eine grosse Mannigfaltigkeit und Willkür. Ausserdem sind die Vorschriften über die Construction des bei den Untersuchungen zu gebrauchenden Brenners meistens sehr mangelhaft und bewegen sich in den allgemeinen Ausdrücken Argand- oder Schnittbrenner, ohne nähere Angabe der Grössenverhältnisse. Der stündliche Verbrauch an Leuchtgas ist ebenfalls nicht gleichmässig; so werden z. B. in Berlin 150 Liter zu Messungen verwandt, in Cöln dagegen 170 Liter pro Stunde. Im Allgemeinen sollte man, um sowohl den Ansprüchen des Consumenten wie des Producenten gerecht zu werden, einen Brenner verwenden, welcher für die betreffende Sorte des Leuchtgases die vortheilhafteste Lichtentwickelung ermöglicht, allgemein käuflich ist und sich ohne Schwierigkeit auch vom grossen Publicum verwenden lässt. Für einen solchen Normalbrenner, welcher zu photometrischen Messungen verwandt wird, sind genau die Grössenverhältnisse und der stündliche Gasverbrauch festzusetzen. Am meisten werden Argandbrenner, seltener Schnittbrenner angewendet; in England und in Paris sind bestimmte Brenner vorgeschrieben.

Fig. 65.



Sugg's London Argand Nr. 1 [1]) wird in England zur Untersuchung des gewöhnlichen 16-Kerzen-Gases verwendet. Derselbe (Fig. 65) ist ein Argandbrenner mit Specksteinbrennerkörper, welchem das Gas durch drei gekrümmte Röhren *A* von dem eigentlichen Gaszuströmungsrohr zugeführt wird.

Es sind folgende Grössenverhältnisse vorgeschrieben:

Durchmesser der Röhren *A*, welche das Gas in den Brennerkörper führen .	0,08 Zoll engl.	=	2,03 mm
Aeusserer Durchmesser der ringförmigen Specksteinkammer *s*	0,84 „ „	=	21,33 „
Innerer Durchmesser derselben	0,48 „ „	=	12,19 „
Anzahl der Löcher von *s*	24		

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 198.

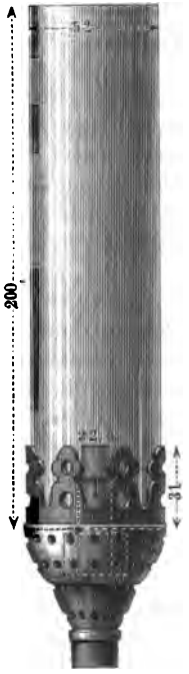
Durchmesser der Löcher	0,045	Zoll engl.	=	1,14 mm
Innerer Durchmesser des Conus *c* unten	1,5	„ „	=	38,10 „
„ „ „ „ oben	1,08	„ „	=	27,43 „
Höhe der Oberkante des Conus und des Brennerkörpers über dem Boden der Gallerie *B*	0,75	„ „	=	19,5 „
Höhe des Glascylinders	6,0	„ „	=	152 „
Durchmesser des Glascylinders	$1^7/_8$	„ „	=	47 „

Für Cannelgas ist der Normalbrenner ein Schnittbrenner von folgenden Dimensionen:

Fig. 66.

Aeusserer Durchmesser des Speckstein-Brennerkopfes	0,31 Zoll	=	7,78 mm
Innerer Durchmesser des Speckstein-Brennerkopfes	0,17 „	=	4,32 „
Weite des Schnittes . . .	0,02 „	=	0,51 „
Tiefe „ „ . . .	0,15 „	=	381 „

Alle officiellen englischen Lichtmessungen werden mit einem Gasverbrauch von 5 Cubikfuss (142 Liter) pro Stunde angestellt.



In Paris wurde im Jahre 1860 von Regnault und Dumas auf Grund der Versuche von Audouin und Bérard ein Porcellan-Argandbrenner von Bengel [1]) mit 30 Löchern und mit Korb als Normalbrenner für die amtlichen Messungen angenommen. Derselbe hat folgende Dimensionen:

Höhe des Brenners	80,0 mm
Entfernung vom Beginn der Gallerie bis zum oberen Ende des Brenners . .	31,0 „
Höhe des cylindrischen Theils des Brenners	46,0 „
Aeusserer Durchmesser des Porcellancylinders	22,5 „
Innerer Durchmesser des Porcellancylinders (Luftzug)	9,0 „
Durchmesser des Kreises, auf welchem sich die Löcher befinden	16,5 „
Mittlerer Durchmesser der Löcher . .	0,6 „
Höhe des Glascylinders	200,0 „
Dicke des Glases	3,0 „
Aeusserer Durchmesser des Cylinders oben	52,0 „
„ „ „ „ unten	49,0 „
Zahl der Löcher im Korbe . . .	109
Durchmesser der Löcher im Korbe . .	3,0 „

Dieser Brenner soll normal 105 Liter Gas pro Stunde verbrauchen.

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 196.

Der Berliner Normalbrenner, auch fälschlich Rüdorff's Brenner genannt, welcher in Berlin zu den officiellen Messungen verwendet wird, ist ein allgemein käuflicher Porcellan-Argand-Brenner von folgenden Dimensionen:

Fig. 67.

Ganze Höhe des Brenners	72	mm
Aeusserer Durchmesser des Porcellancylinders	23,5	„
Innerer Durchmesser des Porcellancylinders	18,5	„
Höhe des Porcellancylinders	46,0	„
Anzahl der Löcher	32	
Durchmesser der Löcher	0,8	„
Höhe des oberen Brennerkorbes bis zur Gallerie	22,0	„
Anzahl der Schlitze in demselben	40	
Länge der Schlitze	14,0	„
Breite der Schlitze	0,7	„
Höhe des unteren Brennerkorbes	22,0	„
Anzahl der Schlitze in demselben	30	
Länge der Schlitze	12,0	„
Weite „ „	0,5	„
Länge des Glascylinders	230,0	„
Aeusserer Durchmessers des Cylinders	48,0	„

Der stündliche Gasverbrauch dieses Brenners beträgt 150 Liter.

Photometer. Dieselben beruhen auf dem Principe, dass die Helligkeiten zweier Lichtquellen, welche zwei verschiedene Flächen gleich hell erleuchten, sich wie die Quadrate der Entfernungen von diesen Flächen verhalten.

Bunsen's Photometer. Bei diesem, welches fast ausschliesslich in Deutschland und mit einigen unwesentlichen Modificationen auch in England verwendet wird und wohl die sichersten Resultate bei photometrischen Messungen ergiebt, werden die beiden Seiten eines, mit einem Fettfleck in seiner Mitte versehenen, Papierschirmes von den zu vergleichenden Lichtquellen, der Leuchtgasflamme und dem Normallichte, beleuchtet. Die Stellung des Schirmes zu den beiden Lichtquellen wird so bemessen, dass die beiden Seiten desselben gleich hell erleuchtet sind; es lässt sich dann mit Hülfe des oben angeführten Gesetzes die Helligkeit der Leuchtgasflamme, bezogen auf das gleich Eins gesetzte Normallicht, aus den Entfernungen der drei Theile berechnen. Der Fettfleck auf dem Papierschirme dient dazu, leicht erkennbar zu machen, wann die beiden Seiten des Schirmes gleich hell beleuchtet sind. Wird der Schirm nämlich von beiden Seiten beleuchtet, so giebt es zwei Stellungen desselben, wo der Fettfleck auf der einen Seite verschwindet und auf der anderen dunkel auf hellem Grunde erscheint. Zwischen diesen beiden Stellungen giebt

es eine, in welcher der Fettfleck auf beiden Seiten fast verschwunden, aber noch eben, gleich dunkel von dem hellen Grunde sich abhebend, wahrzunehmen ist; besonders die Grenzen des Fleckes gegen das Papier zeigen denselben Grad der schwachen Erkennbarkeit. Dies ist die zur Beobachtung der Lichtstärke geeignete Stellung, da sich zeigen lässt, dass in einem solchen Falle beide Seiten des Schirmes gleich hell erleuchtet sind.

Der Papierschirm [1]) muss mit besonderer Sorgfalt hergestellt sein. Man verwendet zu demselben ein auf beiden Seiten möglichst gleichartiges, ziemlich glattes, rein weisses und schwach geleimtes Papier, welches keinen besonderen Glanz zeigt und dessen Dicke die von starkem Schreibpapier nicht überschreitet. Man bringt darauf einen kreisrunden Fleck von 16 bis 18 mm Durchmesser an, indem man ein Petschaft in schmelzendes Wallrath oder Stearin taucht und auf die Mitte des Papiers abdrückt. Nach dem Erkalten des Fettes wird der Ueberschuss mit einem stumpfen Messer abgeschabt, und durch nachheriges gelindes Erwärmen des Papiers eine gleichmässige Transparenz hervorgerufen. Da schwach transparente Fettflecke eine schärfere und die Augen weniger anstrengende Beobachtung gewähren, empfiehlt es sich meistens, einen Theil des Fettes dem Papiere wieder zu entziehen, indem man dasselbe zwischen Fliesspapier legt und ein mässig warmes Plätteisen darauf stellt. Das Fett wird dann theilweise von dem Fliesspapiere aufgenommen. Um zu vermeiden, dass hierbei die Ränder des Fleckes auslaufen und verwaschen erscheinen, und in Folge dessen das Papier unbrauchbar wird, feuchtet man letzteres vorher mit einem nassen Schwamme an. Nach der Entziehung des Fettes lässt man das noch feuchte Papier, zwischen trockenem Fliesspapier glatt und gepresst liegend, trocken werden.

Man prüft, ob beide Seiten des Papieres gleichmässig ausgefallen sind, indem man dasselbe zur Messung einer beliebigen Lichtquelle benutzt und dabei abwechselnd die eine und die andere Seite dieser Lichtquelle zukehrt. In beiden Fällen müssen die erhaltenen Resultate gleich sein.

Manche Beobachter ziehen dem Papier mit einem Fettfleck ein solches mit drei Fettstreifen vor, welche ungefähr 3 mm breit und 25 mm lang sind und sich in einer Entfernung von 5 mm befinden. Dem Ref. erscheint die Einstellung mit einem derartigen Papiere leichter und sicherer.

Der Papierschirm wird in einen Rahmen eingespannt und auf einem Fusse befestigt, welcher auf einer Photometerstange verschiebbar angebracht ist. Derselbe wird auf der einen Seite von der zu messenden Leuchtgasflamme beleuchtet, welche meistens unverrückbar am einen Ende der Photometerstange befestigt ist. Die als Lichteinheit dienende Normalflamme wird auf der anderen Seite des Schirmes aufgestellt und ist entweder in unveränderlicher Entfernung mit diesem durch eine

[1]) Rüdorff, Journ. f. Gasbeleuchtung 1869, S. 291.

Stange verbunden und mit ihm zugleich verschiebbar, oder sie hat ihren festen Platz an dem anderen Ende der Photometerstange erhalten, und der Schirm wird allein verschoben. Die erste Art der Aufstellung hat den Vortheil, dass der Schirm bei richtiger Einstellung trotz der wechselnden Helligkeit der Gasflamme immer denselben Helligkeitsgrad hat, während im zweiten Falle die Erleuchtung eine wechselnde ist, welche die Empfindlichkeit des Auges beeinflussen kann. Letztere Art der Aufstellung ist jedoch nicht immer zu vermeiden, besonders wenn der Consum des Normallichtes durch Wägen festgestellt werden soll, oder die Lichteinheit gegen Erschütterungen oder Luftzug sehr empfindlich ist. Gasflamme, Normallicht und Schirm müssen so aufgestellt werden, dass ihre Mitten in einer horizontalen Linie liegen.

Zur bequemeren gleichzeitigen Beobachtung der beiden Seiten des Schirmes steht derselbe zwischen zwei Spiegeln, welche unter einem Winkel von 120 bis 140° zusammenstossen und zwar in der Mittellinie dieses Winkels. Das Auge sieht dann durch eine runde Oeffnung in einer vor dem Schirme angebrachten undurchsichtigen Wand gleichzeitig die Spiegelbilder der beiden Schirmseiten. Die beiden zu vergleichenden Bilder des Fettfleckes liegen ein Stück aus einander und sind ausserdem durch einen schwarzen Streifen getrennt, welcher durch die Schatten der Spiegel hervorgerufen wird. Diesen, die genaue Einstellung etwas beeinträchtigenden Uebelstand, welcher jedoch bei einiger Uebung kaum noch als solcher empfunden wird, beseitigt v. Hefner-Alteneck[1]), indem er statt der Spiegel vor dem Schirme ein ziemlich flaches, gleichseitiges Glasprisma anbringt. Durch Brechung der Lichtstrahlen in dem Prisma kann man die Bilder beider Seiten des Papieres gleichzeitig wahrnehmen unter Vermeidung des schwarzen Streifens. Krüss[2]) verwendet zwei vor dem Schirme aufgestellte, zusammenstossende Reflexionsprismen und erreicht dadurch das Wegfallen des dunklen Streifens und ein dichtes Nebeneinanderliegen der Bilder des Fettfleckes, welche durch eine schwarze Linie von einander getrennt erscheinen. Erstere Vorrichtung ist dem Ref. nicht aus eigener Erfahrung bekannt, mit der letzteren erhielt er schlechte Resultate. Durch die wiederholte Reflexion der Lichtstrahlen und durch den langen Weg derselben in den Prismen wird eine starke Schwächung des Lichtes hervorgerufen, und der Unterschied in der Helligkeit sowohl zwischen den beiden Seiten des Schirmes wie zwischen dem Fettflecke und dem Papiere in seiner Umgebung wird sehr undeutlich.

Bei photometrischen Versuchen ist es unerlässlich, das den Schirm beobachtende Auge vor dem directen Lichte der zu vergleichenden Lichtquellen zu schützen, damit dasselbe nicht durch Blendung geschwächt werde und noch kleine Helligkeitsunterschiede auf dem Schirme wahr-

[1]) Hefner-Alteneck, Journ. f. Gasbeleuchtung 1883, S. 836.
[2]) Krüss, Journ. f. Gasbeleuchtung 1884, S. 587. Rep. d. Phys. 20, 429.

nehme. Man kann dies bewirken durch auf beiden Seiten des Beobachters aufgestellte, undurchsichtige Abblendungen, oder indem man den Papierschirm nebst den Spiegeln in einem an beiden Seiten offenen Kasten unterbringt und an diesem vorn zwei seitliche Schirme aus Blech oder Pappe befestigt, welche von dem Auge bei der Beobachtung das directe Licht abhalten.

Die Photometerstange ist passend 2,5 bis 3 m lang und hat behufs bequemer Ablesung der Messung eine Theilung, welche direct „Lichtstärken" angiebt, d. h. die Helligkeit der Gasflamme in Bezug auf die Lichteinheit, das Normallicht. Ist letzteres unverrückbar an dem einen Ende der Photometerstange angebracht, und bezeichnet m die Länge der letzteren und x die Entfernung des Normallichtes vom Schirme, so verhält sich die Leuchtkraft g der Gasflamme zu der des Normallichtes, wenn der Papierschirm auf beiden Seiten gleich hell beleuchtet ist:

$$g : 1 = (m - x)^2 : x^2, \text{ es ist also } x = \frac{m}{1 + \sqrt{g}}.$$

Ist dagegen das Normallicht mit dem Schirme in dem unveränderlichen Abstande a verbunden, mit ihm zugleich verschiebbar, und bezeichnet x die Entfernung der Gasflamme vom Schirme, so ist:

$$g : 1 = x^2 : a^2, \text{ also } x = a\sqrt{g}.$$

Man erhält nun die Entfernung der den einzelnen Lichtstärken entsprechenden Theilstriche, wenn man für m und a die bekannten, messbaren Grössen und fortlaufend für g die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. einsetzt und x ausrechnet.

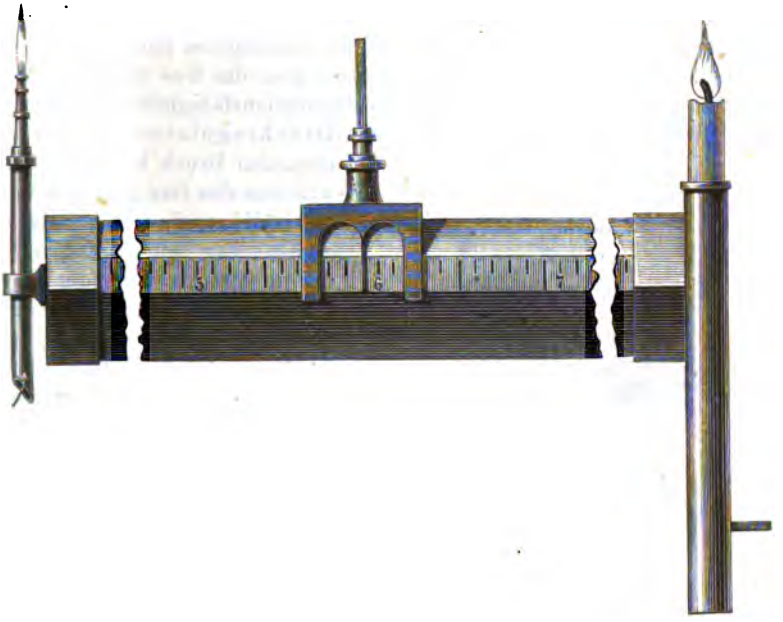
Ein sehr einfaches Photometer, bei welchem Gasflamme und Normallicht, hier eine Kerze, an den beiden Enden der Photometerstange feststehen, zeigt Fig. 68. Auf einer viereckigen mit Theilung versehenen Holzstange ist ein Sattel, welcher den Papierschirm trägt, verschiebbar. Die Zunge des Sattels bewegt sich vor der Theilung und giebt die Stellung des Schirmes an. Eine Hülse am linken Ende der Stange trägt die zu untersuchende Leuchtgasflamme, während in der Hülse am rechten Ende die Kerze sich befindet und durch einen Schieber in der richtigen Höhe festgestellt werden kann. Bequemer ist es, wenn man die Kerze nicht verstellbar in einer Hülse befestigt, sondern letztere fest mit einem Zahnrädchen verbindet, welches in eine verticale gezahnte Stange eingreift. Durch Drehung des Zahnrades lässt sich die Hülse und somit auch die fest in ihr sitzende Kerze leicht in der richtigen Höhe einstellen. Das Flammenmaass wird mit der verticalen Zahnstange durch einen gekrümmten Bügel fest verbunden.

Ein Bunsen'sches Photometer[1]), bei welchem das Normallicht mit dem Schirm zugleich verschoben wird, ist in Fig. 69 von oben gesehen dargestellt. Der Papierschirm p mit Fettfleck nebst

[1]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe.

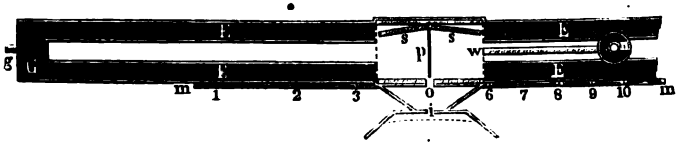
den beiden Spiegeln *s* ist in einem an beiden Seiten offenen Blechkasten befestigt, welcher vorn zwei seitliche Blendschirme besitzt und durch die beiden runden Oeffnungen *i* und *o* die Beobachtung der beiden Seiten des Papierschirmes gestattet. Die Hülse *n* trägt die Kerze und ist durch

Fig. 68.



den Stab *w* fest mit dem Blechkasten verbunden. Beide Theile ruhen mittelst passender Untersätze auf den von Füssen getragenen beiden Eisenschienen *E* und sind auf diesen verschiebbar. Ein unterhalb des Kastens angebrachter Zeiger giebt auf der getheilten Holzschiene *m*

Fig. 69.

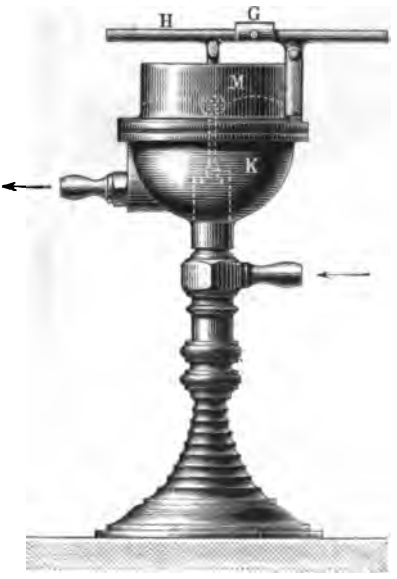


direct die Lichtstärken der Leuchtgasflamme an, welche auf der Hülse *G* mit Gaszuführungsrohr *g* angebracht ist.

Photometrische Messungen. Dieselben werden in einem Zimmer vorgenommen, das durch dicht schliessende Fensterladen den Ausschluss des Tageslichtes sowie jedes anderen fremden Lichtes gestattet. Die Wände desselben müssen zur Vermeidung von störenden Reflexen dunkel

angestrichen sein. Ebenso sind alle in dem Photometerzimmer aufgestellten Apparate mit einem matten dunklen Anstriche zu versehen. Die Ventilation in dem Zimmer muss eine gute sein, damit im Laufe der Versuche die Lufttemperatur, welche auf 16 bis 18° C. zu halten ist, nicht zu sehr steige. Vor Beginn der Messungen hat man sich von der normalen Beschaffenheit der Apparate und der Dichtigkeit der Gasleitungen zu überzeugen. Gummischläuche sind wegen ihrer Absorptionsfähigkeit für die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases möglichst zu vermeiden. Ist das nicht möglich, so muss man das Gas erst mindestens $^1/_2$ Stunde durchströmen lassen, um die Absorptionsfähigkeit zu erschöpfen. Man leitet das Gas zuerst durch einen Druckregulator, welcher den normalen Druck herstellt, unter welchem das Gas gemessen werden soll, und diesen constant erhält. Ein sehr einfacher, zu diesem Zwecke dienender Apparat ist von S. Elster construirt worden, Fig. 70.

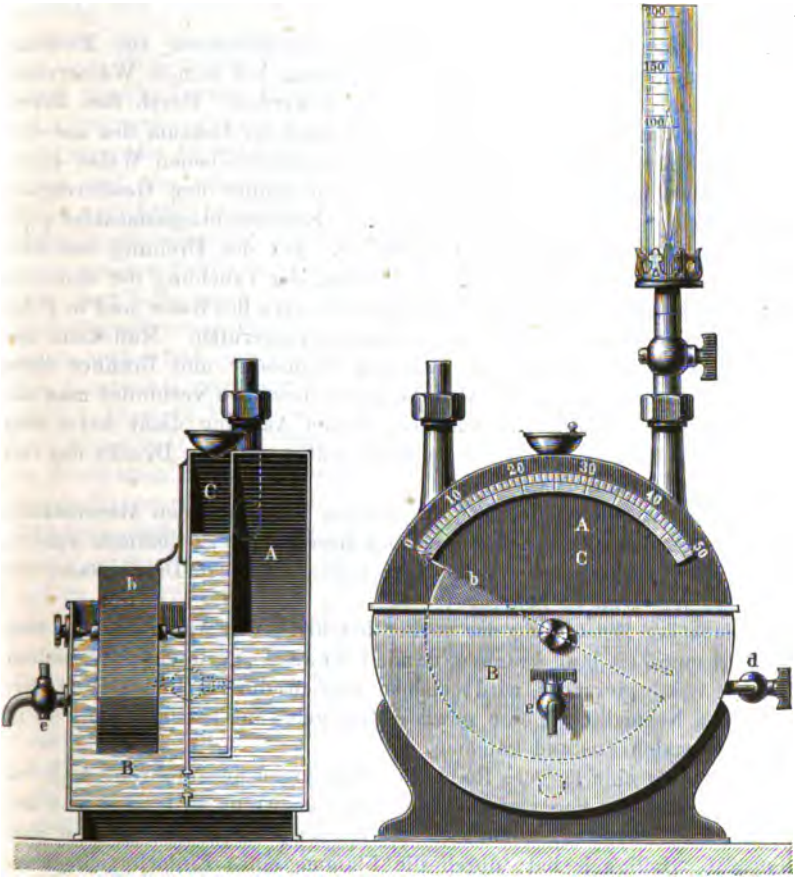
Fig. 70.



Das zuströmende Gas gelangt durch die ringförmige Oeffnung bei dem Kegelventil *K* unter die Membran *M*. Steigt der Gasdruck, so wird die Membran *M* und mit ihr das mit derselben fest verbundene Ventil *k* gehoben; die Durchlassöffnung für das Gas wird verengt und es kann weniger Gas passiren. Die Ventilstange ist an dem Hebel *H* befestigt, und man kann durch Verschieben des Gewichtes *G* das Heben der Membran, somit auch die Ventilöffnung und den Druck des weiterströmenden Gases reguliren. Geeignet sind auch Giroud'sche Regulatoren, welche auf demselben Principe beruhen, wie das oben beschriebene Photorheometer. Um den Druck abzulesen, zweigt man von der Gasleitung hinter dem Regulator eine Zweigleitung zu einem Druckmesser ab. Ein empfehlenswerther, von S. Elster angegebener, besteht, Fig. 71, aus einem geschlossenen Behälter *A*, welcher mit der auf ihren Druck zu prüfenden Leitung verbunden wird und einem offenen Behälter *B*, in welchem ein halbkreisförmiger Schwimmer *b*, in der Mittelachse seines Mantels zwischen Spitzen aufgehangen, sich leicht bewegt. Beide Behälter sind bis zur Achse des Schwimmers mit Wasser gefüllt und communiciren an ihren tiefsten Stellen mit einander. Der Schwimmer hat die Eigenschaft, dass er sich beim Steigen

des Wassers in *B* über seine Achse um einen entsprechenden Theil aus dem Wasser hebt und diesem Platz macht. Der mit dem Schwimmer verbundene Zeiger beschreibt dabei einen Kreisbogen und bewegt sich vor einer Theilung, welche die Höhe der Wassersäule in Millimetern angiebt. Wird in *A* durch Verbinden mit der Gasleitung ein Druck erzeugt, so fällt das Wasser in *A*, tritt nach *B* über und bringt den

Fig. 71.



Schwimmer zum Steigen. Der Zeiger zeigt den vorhandenen Druck auf der Scala an. Damit der Apparat richtig functionirt, hat man ihn nach dem Augenmaasse gerade zu stellen und so viel Wasser einzufüllen, dass der Zeiger auf Null steht, wenn der hintere Raum *A* mit der Luft communicirt. Damit diese Wasserregulirung bequem vorgenommen werden kann, ist ein Wasserreservoir *C* vorhanden, welches sich durch den Hahn *d*

mit *B* in Verbindung setzen lässt. Ferner dient ein Hahn *e* zum Ablassen von überschüssigem Wasser.

Man verbindet, wenn man den Druck messen will, das in der einen Ansicht links gezeichnete Eingangsrohr mit der Druckleitung und schliesst den Hahn an dem rechts vorhandenen Rohre. Soll die Richtigkeit des Wasserstandes geprüft werden, so schliesst man einen vor dem Eingangsrohre angebrachten Hahn und öffnet den Hahn rechts, der Zeiger muss dann auf Null zurückgehen; anderenfalls lässt man Wasser in *B* ein oder daraus ab.

Das Gas gelangt in einem Experimentirgasmesser zur Messung. Derselbe muss vor dem Gebrauche in Bezug auf seinen Wasserstand regulirt und auf seine Richtigkeit geprüft werden. Durch den Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers wird der Consum des aus dem Brenner strömenden Leuchtgases in der vorgeschriebenen Weise eingestellt. Man beobachtet mittelst einer Secundenuhr den Gasdurchgang während einer Minute; der eine Zeiger des Experimentirgasmessers giebt dann direct den stündlichen Consum an. Bei der Drehung der Gasmessertrommel werden durch die Aufhebung der Tauchung der einzelnen Trommelabtheilungen kleine Druckschwankungen des Gases und in Folge dessen kleine Zuckungen der Gasflamme hervorgerufen. Man kann dieselben beseitigen, wenn man zwischen Gasmesser und Brenner einen Druckregulator einschaltet. Den Ausgang desselben verbindet man mit einem multiplicirenden Druckmesser, dessen Ausgang dicht unter dem Gasbrenner mündet. Derselbe zeigt an, unter welchem Drucke das Gas im Brenner verbrannt wird.

Falls die photometrischen Messungen nicht auf den Gasanstalten selbst, wo meistens ein hoher Gasdruck herrscht, vorgenommen werden, so ist der Druckregulator nebst dem multiplicirenden Druckmesser vor dem Gasmesser zu entbehren.

Nach der Einstellung der vorher beschriebenen Apparate lässt man das Gas eine Zeit lang brennen, damit kein altes „gestandenes", sondern frisches Gas untersucht wird; ebenso müssen die als Lichteinheit verwendeten Normallichte eine gewisse Zeit gebrannt haben, damit sie in einen normalen Zustand kommen.

Hat man eine längere Reihe von Messungen auszuführen, z. B. bei der Untersuchung von verschiedenen Brennersorten, so ersetzt man das Normallicht, welches, namentlich bei Kerzen, selten längere Zeit eine constante Helligkeit hat, durch die Flamme eines Einlochgasbrenners. Nach den früher angeführten Untersuchungen von Giroud ist die Helligkeit einer solchen Gasflamme constant, so lange die Flammenhöhe constant bleibt. Letzteres kann man durch die Anwendung eines Druckregulators erreichen. Es muss dann der Leuchtwerth der Einlochgasflamme festgestellt werden, indem man eine andere Leuchtgasflamme in Bezug auf ihre Leuchtkraft zuerst mittelst des Normallichtes untersucht und dieselbe dann mit der Einlochgasflamme vergleicht. Statt der

letzteren lässt sich auch mit Vortheil die früher beschriebene Methven'sche Vorrichtung verwenden. Man setzt an die Stelle des Normallichtes einen Sugg'schen Normalbrenner und umgiebt dessen Glascylinder mit einer Umhüllung aus Eisenblech, welche einen Ausschnitt von den angegebenen Dimensionen hat. Falls das Photometer nur einen verschiebbaren Schirm hat, kann man vor dem Suggbrenner auch einen Schirm mit Ausschnitt am Ende der Photometerstange aufstellen. Zur Vermeidung von Fehlern empfiehlt es sich jedoch, die Methven'sche Vorrichtung nur zu gebrauchen, wenn sie in unveränderlicher Entfernung von dem Papierschirme, mit diesem fest verbunden, aufgestellt werden kann. Gleiche Dienste leistet auch der Giroud'sche Photorheometer. Bei der Untersuchung sehr starker Lichtquellen reichen diese Vorrichtungen nicht aus; die Photometerstange müsste dann eine ungebührliche Länge haben und man erhielte trotzdem ein ungenaues Resultat, weil eine nur etwas unrichtige Einstellung des Photometerschirmes wegen der sehr geringen Entfernung der Theilstriche, welche hohe Lichtstärken bezeichnen, einen grossen Fehler verursachen würde. Man ersetzt dann das Normallicht der Reihe nach durch stärkere Lichtquellen, Argandbrenner und Intensivgasbrenner von 10, 20, 30 und mehr Lichtstärken. Sehr constante und leicht controllirbare Intensivgasbrenner sind zu dem Zwecke von Giroud[1]) construirt worden, auf welche hiermit verwiesen wird. Auch lichtstarke Petroleumlampen sind geeignet.

Foucault'sches Photometer[2]). Dasselbe wird ausschliesslich in Frankreich gebraucht und zwar in der von Regnault und Dumas vorgeschlagenen Form. Bei demselben wird ein Schirm, welcher aus einer Milchglasplatte oder besser aus zwei auf einander liegenden Glasplatten mit einer dazwischen befindlichen Schicht Stärkemehl besteht, auf derselben Seite von den beiden zu vergleichenden Lichtquellen, der Leuchtgasflamme und der Carcellampe, beleuchtet. (Figg. 72, a. f. S., 73, S. 223 und 74, S. 224.) Der Schirm wird durch eine dazu senkrechte Zwischenwand in zwei Hälften getheilt, und es sind die beiden Lichtquellen in gleicher Entfernung von dem Schirme so aufgestellt, dass je eine Hälfte des letzteren von einer der beiden Flammen erhellt wird. Der Schirm befindet sich in dem punktirt gezeichneten Rohre *V* und kann durch ein an diesem befestigtes Fernrohr beobachtet werden. Damit durch die theilende Zwischenwand *W*, Fig. 73, auf dem Schirm kein dunkler, die Beobachtung störender Schattenstreifen erzeugt wird, kann man *W* durch die Schraube *X*, Fig. 72, so weit abrücken, dass dieser Schatten verschwindet. Ausserdem können durch zwei Metallbleche, welche durch eine Schraube *Y*, Fig. 74, gegen einander bewegbar sind, die äussersten Theile der beiden Hälften des Photometerschirmes abgeblendet

[1]) Krüss, Elektrotechnische Photometrie.

[2]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 216; Dingler's polyt. Journ. 180, 122; Bull. de la soc. d'Enc. 1878, p. 211; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 80.

werden, damit nur vollkommen gleichmässig beleuchtete Flächen zur Vergleichung kommen. Die beiden Lichtquellen sind auf dem starken Grundbrette *A* befestigt, welches durch Stellschrauben *B* horizontal gestellt wird, und befinden sich in einem geschlossenen schwarzen Gehäuse,

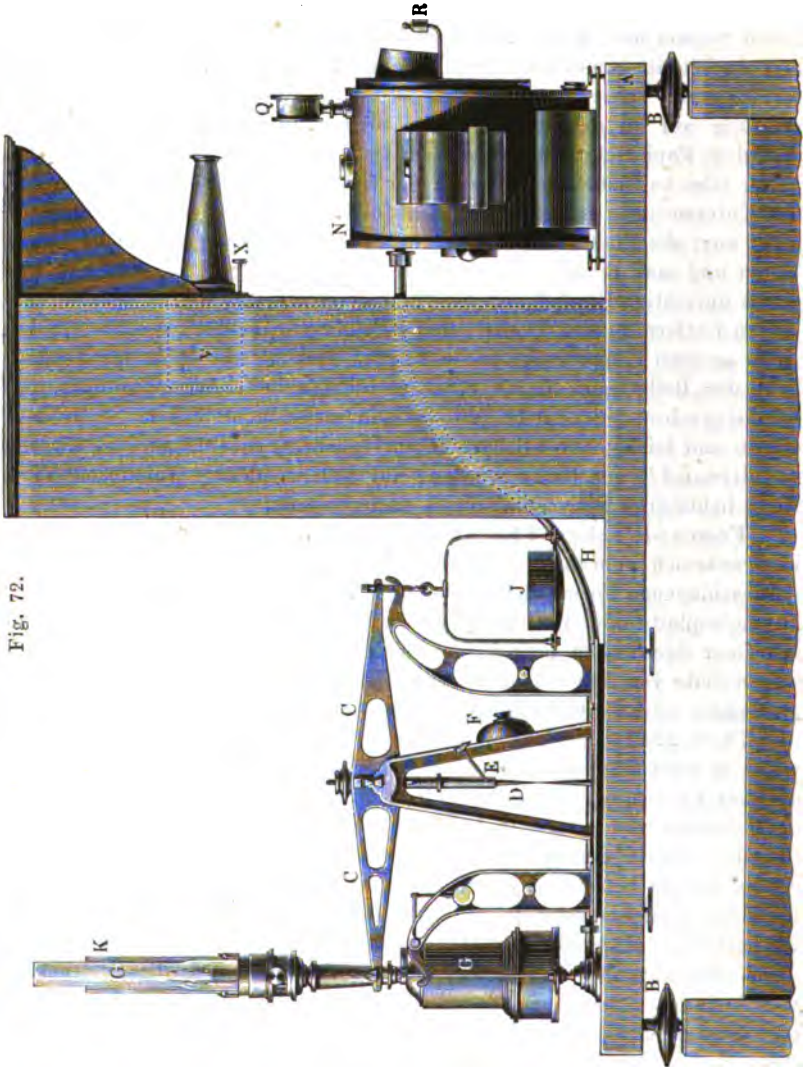
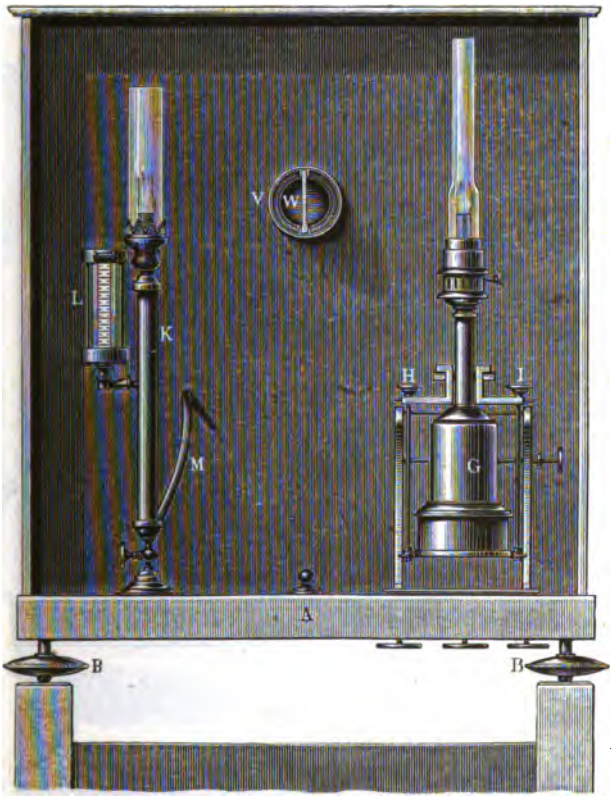


Fig. 72.

welches oben mit Abzugsröhren versehen ist. Die Gaslampe *K*, Fig. 73, besitzt einen Druckmesser *L* und erhält das Gas durch Leitung *M* von dem vor dem Gehäuse aufgestellten Gasmesser zugeführt, welcher zwei Zeiger *O* und *O'* hat. Ersterer bewegt sich, so lange Gas über-

haupt zuströmt, während letzterer durch einen Hebel *P* beliebig arretirt werden kann. Mit *O'* wird durch die Bewegung von *P* gleichzeitig ein chronometrischer Apparat *Q*, welcher Minuten und Secunden angiebt, in oder ausser Thätigkeit gesetzt. Diese Vorrichtung dient dazu, während eines bestimmten Zeitraumes den Gasconsum bequem ablesen zu können. Der Gasmesser hat eine Theilung, welche $^1/_{10}$ Liter entspricht. Um die Zifferblätter der Secundenuhr und des Gas-

Fig. 73.

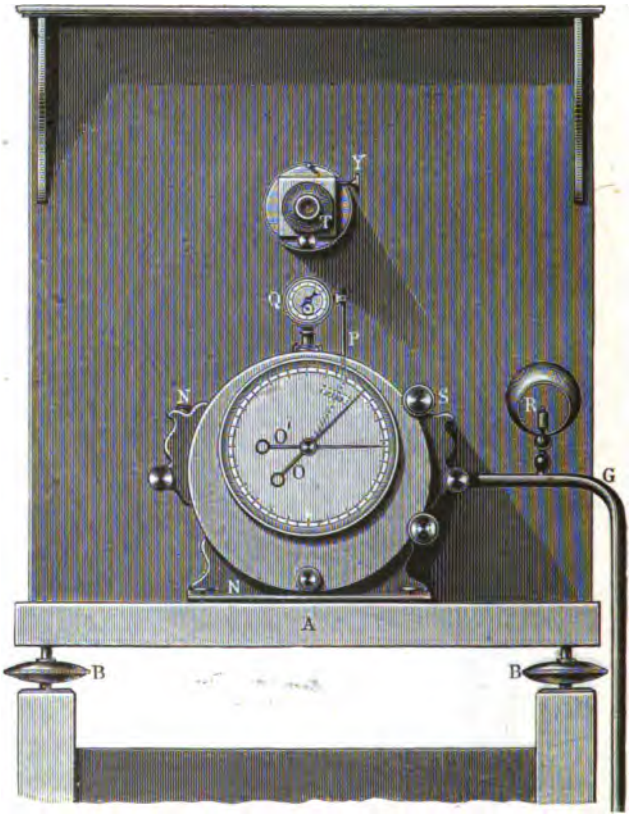


messers ablesen zu können, ist ein kleiner Gasbrenner *R* angebracht, welcher während der Versuchszeit durch einen Metallschirm abgeblendet wird.

Die Carcellampe *G* hängt an dem einen Arm einer Deleuil'schen Wage und wird durch Belastung der Schale *J* am anderen Wagebalken ins Gleichgewicht gebracht. Die Zunge *D* der Wage ist mit dem Hammer *E* verbunden, welcher bei senkrechter Stellung der Zunge ausgelöst wird und die Glocke *F* anschlägt.

Um die photometrische Messung zu machen, zündet man beide Flammen an, lässt sie eine halbe Stunde lang brennen und regulirt während dieser Zeit den Gasdruck und die Carcellampe. Durch den Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers stellt man die Leuchtgasflamme so ein, dass sie gleiche Helligkeit wie die Carcellampe hat, bis also die beiden Hälften des Photometerschirmes gleich hell erleuchtet erscheinen. Ist dies der Fall, so wird die Carcellampe auf der Wage

Fig. 74.



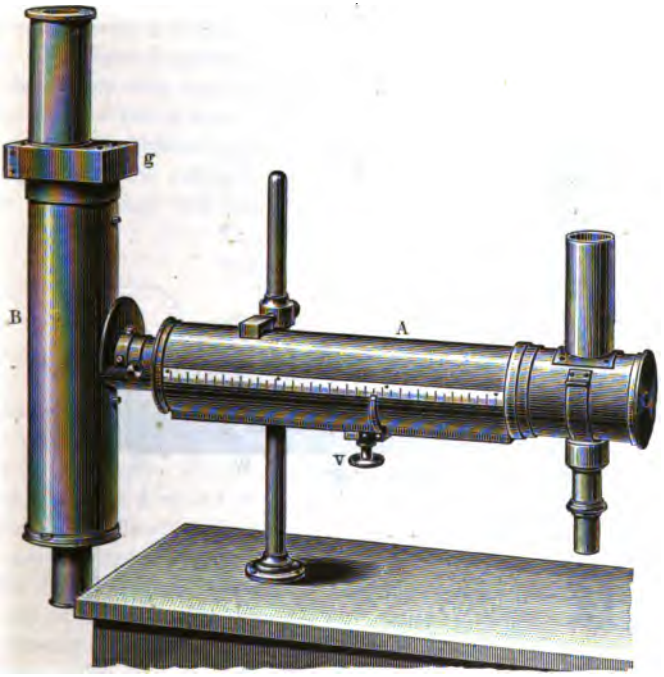
genau tarirt und ein Gewicht von 10 g in die Schale *J* gelegt. Gleichzeitig wird durch den Hebel *P* der Zeiger *O'* und die Secundenuhr in Gang gesetzt und so lange darin erhalten, bis die Glocke *F* ein Zeichen giebt, d. h. bis 10 g Oel von der Normalflamme verzehrt sind. So erhält man das Volumen Gas, welches mit 10 g Oel gleichwerthig ist. Aus der zum Versuche gebrauchten Zeit kann man berechnen, wie sich der beobachtete Oelconsum zu dem als normal angenommenen stündlichen von 42 g verhält, und ob der Gasconsum, nach Anbringung eventuell zu-

lässiger Correcturen, welche durch den Oelverbrauch bedingt sind, dem zur Erzeugung einer Leuchtgasflamme von 1 Carcel Lichtstärke vorgeschriebenen entspricht.

Das Foucault'sche Photometer dient also nur dazu, zwei Flammen auf gleiche Helligkeit einzustellen. Will man dasselbe auch zur Vergleichung verschieden starker Lichtquellen verwenden, so muss die Entfernung der einen Flamme vom Photometerschirme veränderlich sein.

Haben die beiden zu vergleichenden Flammen einigermaassen verschieden gefärbtes Licht, so ist die Einstellung auf gleiche Helligkeit sehr schwierig, da in diesem Falle auch die beiden Hälften des Photometerschirmes verschieden gefärbt sind. Dieser Uebelstand kommt bei dem Bunsen'schen Photometer nicht so sehr zur Geltung.

Fig. 75.



Weber's Photometer[1]). Dasselbe schliesst sich im Principe an das Foucault'sche Photometer an; es werden zwei neben einander liegende Felder in Bezug auf ihre Helligkeit verglichen.

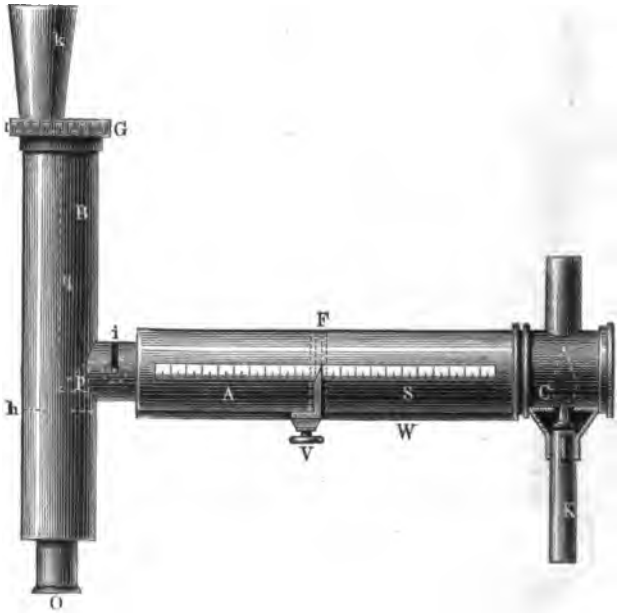
Fig. 75 zeigt eine Ansicht, Fig. 76 (a. f. S.) eine schematische Darstellung des Apparates. Nach der von L. Weber[2]) gegebenen Beschreibung

[1]) Verfertigt von Schmidt u. Hänsch in Berlin.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung 1885, S. 267; Wied. Ann. 1883, 20, 326; Centralzeitung für Optik und Mechanik 1883, Nr. 16 u. 17.

ist *A* ein circa 30 cm langer, innen geschwärzter Tubus von circa 8 cm Durchmesser. Derselbe wird von einem, nur in der Ansicht gezeichneten, Stative in horizontaler Lage gehalten. Auf dem einen Ende ist das Brennergehäuse *C* durch Bajonnettverschluss angesetzt, in welchem die als Hülfsnormallicht benutzte Benzinkerze *K* von unten her eingesetzt werden kann. Ein Spalt erlaubt die Länge der Flamme an einer vertical dahinter gestellten (in der Figur nicht angegebenen) Scala auf Spiegelglas bis auf 0,1 mm genau abzulesen. Die Regulirung der Flammenhöhe *l* lässt sich durch Drehen der ganzen Kerze bewirken, indem die oberste drehbare Dochthülse durch einen zarten Stift festgehalten wird. Innerhalb *A* ist ein Rahmen *F* mittelst der an einer Triebstange *W* sich

Fig. 76.

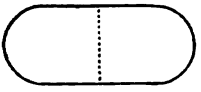


fortdrehenden Schraube *V* verschiebbar, wobei ein mit *F* verbundener Zeiger längs der in Millimeter getheilten Scala *S* fortrückt und die Entfernung *r* der in dem Rahmen *F* befindlichen runden Milchglasplatte von der Kerze *K* abzulesen gestattet. Gegen den Tubus *A* ist rechtwinkelig, drehbar und durch eine in dem Schlitz *i* steckende Pressschraube fixirbar, ein zweiter Tubus *B* gesetzt. Derselbe ist in der Zeichnung in verticaler Lage dargestellt, während die in der Regel benutzte eine horizontale ist. Für die verticale Benutzung wird dem Apparate noch ein vor das Ocularloch *O* zu setzendes, in der Figur nicht vorhandenes Reflexionsprisma beigegeben. Innerhalb *B* befindet sich, mit *B* fest verbunden, das Reflexionsprisma *p*, mittelst dessen der in *O*

hineinblickende Beobachter auf die in F steckende, von K beleuchtete Milchglasplatte sieht und zwar in der rechten Hälfte des theils durch ein Diaphragma h, theils durch die scharfe linke Kante des Prismas begrenzten Gesichtsfeldes (Fig. 77).

In der linken Hälfte des Gesichtsfeldes sieht man auf die in dem Kasten g steckende Milchglasplatte, eventuell bei gewissen Versuchen unmittelbar auf eine vor dem Apparate in beliebiger Entfernung befindliche, beleuchtete, weisse Fläche. Das Auge hat hierbei, da die Lichtmenge, welche von einer leuchtenden Fläche auf ein und dieselbe Stelle der Netzhaut fällt, unabhängig von dem Abstand der Fläche ist, durchaus keine Empfindung des Abstandes zwischen h und g oder h und F, sondern es erhält den Eindruck, als seien die hellen Flächen unverrückbar in der Ebene h gelegen. In B ist ausserdem von g bis zur Kante des Prismas hin eine verticale Blende q eingesetzt, um alles Licht abzuhalten, welches von g aus ins Prisma fallen könnte. Vor dem Kasten g lässt sich ein Abblendungsconus k anbringen, welcher für einzelne Messungen nur die nebensächliche Bedeutung der Abblendung fremden Lichtes hat, dessen Oeffnungsweite für eine andere Art von Messungen (des diffusen Lichtes) dagegen von unmittelbarem Einfluss auf das Resultat ist.

Fig. 77.



Die Einstellung des Apparates geschieht in allen Fällen dadurch, dass der Tubus B auf die zu untersuchende Lichtquelle (helle Flächen, Flammen oder Normalkerzen) gerichtet, und sodann durch Verschiebung von F gleiche Helligkeit im Gesichtsfelde hergestellt wird. Ist dies erreicht, so scheinen die beiden Hälften des letzteren in eine und dieselbe Fläche zu verschwimmen. Nach beendeter Einstellung wird der Abstand r der Platte in F von der Kerze K abgelesen und ebenso die Flammenlänge l von K, welche vorher möglichst auf 2 cm Länge genau justirt worden ist.

Mit dem Apparate lassen sich folgende zwei Aufgaben lösen: 1) Die Intensität einer als punktförmig betrachteten Lichtquelle (einer Flamme) nach conventionellen Lichteinheiten (Normalkerzen), und 2) die Helligkeit einer selbst leuchtenden oder beleuchteten Fläche (diffuses Licht) zu messen.

α) *Bestimmung der Intensität einer Flamme.* Zu diesem Zwecke richtet man den Tubus B genau auf die zu untersuchende Flamme, wobei es der Einfachheit der Rechnung wegen vortheilhaft ist, den Abstand R derselben von der bei g steckenden Milchglasplatte gleich 50, 100, 200 cm u. s. w. zu wählen. Nach erfolgter Einstellung berechnet man dann die Intensität J der untersuchten Flamme nach der Formel, welche aus dem quadratischen Gesetze hergeleitet ist:

$$J = C \cdot \frac{R^2}{r^2} \lambda,$$

worin C einen constanten Coefficienten, und λ einen von der Flammenlänge l der Benzinkerze beeinflussten Correctionsfactor bedeutet. Derselbe ist $= 1$, wenn $l = 2$ cm; 1,09 für $l = 2{,}10$ cm. Man kann daher anstatt des Coefficienten λ in der Weise eine procentische Correction des Resultates anbringen, dass dasselbe für je 0,01 cm, um welches l grösser oder kleiner ist als 2 cm, um 1 Proc. vermehrt oder vermindert werden muss. Die Ermittelung des constanten Factors C, welcher das Verhältniss der durch den Apparat zur Wirkung gelangenden Helligkeiten des benutzten Normallichtes und der Benzinkerze K ausdrückt, wird durch einen oder, der grösseren Genauigkeit wegen, durch wiederholte Vorversuche gemacht, indem man den Apparat auf das in bestimmter Entfernung aufgestellte Normallicht einstellt.

Ermittelung von C. Es sei Tubus B auf eine als Lichteinheit angenommene Normalkerze eingestellt, bei g eine mit Nr. 1 bezeichnete Milchglasplatte eingeschoben, der Abstand der Normalkerze von $g = R$ und die Ablesung am Tubus $A = r$, so ist:

$$1 : C = R^2 : r^2 \text{ und } C = \frac{r^2}{R^2}.$$

Ist z. B. $R = 50$ cm, $r = 30$ cm und die Höhe l der Benzinkerze $= 2{,}02$ cm, dann ist zunächst:

$$C = \frac{30^2}{50^2} = 0{,}360,$$

davon ab 2 Proc. Correction wegen l: 0,007
mithin C . . . . . 0,353.

Soll beispielsweise eine Gasflamme gemessen werden, und beträgt der Abstand derselben von der vorher benutzten Milchglasplatte Nr. 1 bei g: $R = 100$ cm und ist $r = 20$, $l = 2{,}03$ cm, so ist:

$$J = C \frac{R^2}{r^2} \lambda = 0{,}353 \cdot \frac{100^2}{20^2} \lambda,$$

$$= 8{,}82,$$

dazu 3 Proc. Correction wegen l: 0,26

$J = 9{,}08$ Normalkerzen.

Ist die zu messende Flamme sehr lichtstark, so muss man zur Abschwächung des Lichtes statt der Platte Nr. 1, welche bei g eingeschoben ist, noch mehrere Platten Nr. 2, 3 u. s. w. dazu einsetzen und dafür statt der Constanten C neue, C_1 (Platte 1 + 2 eingesetzt), C_2 (Platte 1 + 2 + 3) u. s. w. ermitteln. Zur Bestimmung derselben richtet man den Tubus B auf eine constante Lichtquelle, etwa eine durch Druckregulator constant erhaltene Gasflamme, welche von g in beliebiger, passender, aber unveränderlicher Entfernung aufgestellt ist; man setzt bei g Platte 1 und 2 zugleich ein, stellt F ein und erhält die Ablesung r_1; hierauf nimmt man Platte 2 heraus, stellt wieder F ein und liest r_2 ab, dann ist $C_1 = C \frac{r_1^2}{r_2^2}$; C_2, C_3 u. s. w. werden ähnlich bestimmt.

β) Bestimmung der Helligkeit einer beleuchteten Fläche, des diffusen Lichtes. Man kann das Photometer auch benutzen, indem man dasselbe auf einen weissen, abwechselnd verschiedenen Lichtquellen ausgesetzten Schirm richtet und einstellt, um einen zahlenmässigen Ausdruck für die Helligkeit des diffusen Lichtes zu gewinnen. Ist nämlich an einer beliebigen Stelle eines von diffusem Licht erfüllten Raumes eine kleine ebene Fläche in bestimmter Lage gegeben, so kann man alsdann von der Intensität des diffusen Lichtes für jene Stelle und für jene Lage des Flächenelementes sprechen und darunter die auf jene Fläche fallende Lichtmenge dividirt durch die Fläche verstehen. Die so definirte Grösse wird von S. Weber[1]) als die von den vorhandenen Lichtquellen für jenes Flächenelement indicirte Helligkeit bezeichnet. Als Einheit für dieselbe wird die Meternormalkerze angenommen, d. h. diejenige Helligkeit, welche eine weisse Fläche erhalten würde, falls sie von einer Lichteinheit (Normalkerze) in 1 m Distanz senkrecht beschienen wäre. Die Helligkeitsmessung einer von beliebigem diffusem Licht beleuchteten weissen Fläche, eines weissen Papiercartons oder einer mattirten Milchglasplatte, ergiebt gleichzeitig für die gewählte Lage derselben einen zahlenmässigen Werth der für jene Lage von dem diffusen Lichte indicirten Helligkeit, in Meternormalkerzen ausgedrückt. Wird zu allen Messungen immer derselbe Carton oder dieselbe Milchglasplatte genommen, so sind die erhaltenen Zahlen unabhängig von der Beschaffenheit der beleuchteten Fläche.

Für die Beleuchtungstechnik ist eine solche zahlenmässige Angabe des diffusen Lichtes von Wichtigkeit, da man direct durch den Versuch und nicht auf dem Wege von vielleicht mühsamen Rechnungen ermitteln kann, welche Helligkeit an bestimmten Stellen in einem beleuchteten Raume vorhanden, wie die Vertheilung des Lichtes darin ist und ob die Beleuchtung ausreicht.

Um die Helligkeitsmessung einer beleuchteten Fläche, eines Cartons oder einer Milchglasplatte auszuführen, verfährt man, wie folgt. Hat die Fläche zunächst eine nur geringe Helligkeit, so richtet man den Tubus *B* auf die durch eine schwache Marke kenntlich gemachte Mitte derselben, nachdem man die Platte bei *g* entfernt hat. Das Auge sieht alsdann, ohne irgend ein Glas zu passiren, in der linken Hälfte des Gesichtsfeldes direct auf die Fläche. Die Helligkeitsempfindung ist unabhängig von der Entfernung des Tubus *B* von der Fläche aus einem schon oben angeführten Grunde; ebenso wird dieselbe nicht beeinflusst durch die Neigung, welche *B* gegen die Fläche hat; jedoch ist der Incidenzwinkel möglichst klein zu wählen, da bei grosser Abweichung der Sehrichtung von der Normalen der Fläche eine Aenderung in der Helligkeitsempfindung eintritt. Der Apparat wird unter Berücksichtigung

[1]) S. Weber, Curven zur Berechnung der von künstlichen Lichtquellen indicirten Helligkeit. J. Springer, Berlin 1885.

des eben Gesagten so aufgestellt, dass er keinen Schatten auf die Fläche wirft, wobei die Entfernung desselben von dieser ohne Belang ist. Macht man nun die Einstellung auf gleiche Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes durch Verschiebung von F, so ist:

$$H = C' \frac{\lambda}{r^2},$$

oder mit veränderter Bedeutung von C', hervorgerufen durch Bezugnahme auf die Meternormalkerze,

$$H = C' \frac{\lambda}{r^2} 10000.$$

Der Factor λ bezeichnet wieder die in Bezug auf Flammenlänge l der Benzinkerze vorzunehmende Correction, während die Constante C' durch Messung der Helligkeit des vom Normallichte beschienenen Schirmes zu ermitteln ist. Man stellt zu dem Zwecke der weissen Fläche in 1 m Entfernung senkrecht eine Normalkerze gegenüber, eventuell eine andere, nach Normalkerzen ausgemessene Flamme und stellt das Photometer auf diese Fläche ein. Dann ist, wenn jetzt r_1 und λ_1 abgelesen werden:

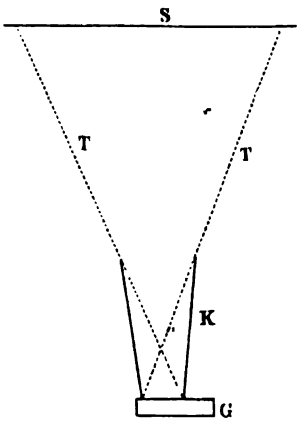
$$1 = C' \frac{\lambda_1}{r^2} 100^2,$$

oder

$$C' = \frac{r_1^2}{\lambda_1 \, 10000}.$$

In Fällen, wo die Helligkeit der beobachteten Fläche derart grössere Werthe annimmt, dass eine Einstellung des Photometers nicht mehr möglich ist, werden bei g Schwächungsgläser eingeschoben, und wird der Abblendungsconus K vorgesetzt. Die nun auftretenden Werthe von C', welche leicht ein- für allemal zu bestimmen sind, ähnlich wie vorher C_1, C_2 u. s. w., werden jetzt mit abhängig von der Oeffnungsweite des Conus, und es ist daher auch erforderlich, das der ganze aus dem Conus tretende Strahlenkegel auf die beobachtete Fläche S fällt (Fig. 78).

Fig. 78.



So lange die untersuchten Lichtquellen, wie bisher angenommen, gleiche Farbe mit dem Benzinlicht und dem Normallicht haben, bieten die beschriebenen Versuche keinerlei Schwierigkeit. Eine solche entsteht jedoch durch die von der Praxis meistens geforderten Ausmessungen von anders gefärbten Flammen. Es sind in diesem Falle die beiden Hälften des Gesichtsfeldes verschieden gefärbt, und die Einstellung auf gleiche Helligkeit ist nicht

mehr direct möglich. Diese Aufgaben lassen sich nicht mehr rein physikalisch lösen, da bis jetzt kein gemeinsames physikalisches Maass verschieden gefärbter Lichtstrahlen bekannt ist, welches der Reizbarkeit des Sehorgans parallel liefe.

Weber fand nun, dass man dennoch zu Zahlenwerthen gelangen kann, welche zwar von der Invidualität des Beobachters beeinflusst sind, aber für die Praxis ausreichend erscheinen. Man ermittelt sowohl die Intensität anders gefärbter Flammen als auch die diffuse Helligkeit, indem man nur die Intensität J eines bestimmten Farbencomplexes misst und den Beleuchtungswerth B nach der Formel berechnet:

$$B = kJ,$$

in welcher k einen Factor bedeutet, welcher von der Natur des Farbencomplexes und der Lichtquelle abhängt. Zu dem Zwecke schiebt man vor das Ocular O des beweglichen Tubus ein nahezu monochromatisches Glas (rothes Kupferoxydulglas) und verschiebt den Rahmen in dem festen Tubus so lange, bis die beiden jetzt gleich gefärbten Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen. Hat man ein rothes Glas verwendet, so gelangen nur die rothen Strahlen der Lichtquelle zur Wirkung und deren Intensität zur Messung und nicht das ganze Licht. Das gefundene Resultat muss dann noch mit dem Factor k multiplicirt werden, um den ganzen Beleuchtungswerth der Lichtquelle zu erhalten.

Zur Bestimmung von k benutzt man die Erkennbarkeit von verschieden feinen Schraffirungen einer Zeichnung, welche auf einer Milchglasplatte photographisch fixirt ist. Es sind nämlich zu einem länglichen Viereck acht Gruppen concentrischer Kreise vereinigt, welche sich von einander durch die Stärke und den Abstand der einzelnen Kreise unterscheiden und daher einen verschiedenen Grad der leichten, deutlichen Erkennbarkeit besitzen. Man bringt nun an Stelle der gewöhnlichen Milchgläser sowohl in den drehbaren Tubus bei G, wie in den festen bei F je eine solche Platte mit Zeichnungen und beleuchtet erstere durch das zu untersuchende Licht und letztere durch das Benzinlicht K. Man verschiebt zunächst die Platte in dem festen Tubus so lange, bis das schraffirte Viereck genau so gross erscheint wie das in dem beweglichen Tubus und liest diese Normalstellung (r gleich ungefähr 25 cm) ab. Auf der Platte des festen Tubus wird man jetzt eine bestimmte Kreisgruppe noch deutlich erkennen, die nächst feinere dagegen nicht mehr. Man regulirt hierauf die Beleuchtung des beweglichen Tubus derartig, dass die dort befindliche Zeichnung denselben Grad der Erkennbarkeit besitzt; es ist in diesem Falle die Helligkeitswirkung des zu untersuchenden Lichtes der des Benzinlichtes gleich. Man erreicht dies am bequemsten, indem man den beweglichen Tubus auf einen Schirm von weissem Papier richtet und diesen durch das zu untersuchende Licht beleuchtet. Durch geringe Drehungen des Schirmes lässt sich bald die gewünschte Abstufung der Helligkeit erlangen. Man setzt jetzt ein rothes Glas vor das Ocularloch O und stellt unter Beibehaltung der ganzen Versuchs-

anordnung durch Verschiebung des Rahmens F in beiden Hälften des Gesichtsfeldes von O die umgebenden Flächen der Vierecke auf gleiche Helligkeit ein, ohne auf die Zeichnungen weiter Rücksicht zu nehmen. Wird für das rothe Licht die Stellung von $F = r_1$ erhalten, so ist der Factor k für die untersuchte Lichtart $k = \frac{r_1^2}{r_2}$. Dieser Factor ändert sich merklich mit der Farbe des zu messenden Lichtes und müsste eigentlich für jede Lichtart besonders bestimmt werden. Diese Bestimmung wird jedoch nach den Versuchen von Macé de Lépinay und Weber wesentlich erleichtert, wenn man bei der obigen Feststellung von k ausser der Messung mit dem rothen Glase noch eine solche mit einem grünen Glase vornimmt. Wird bei der letzteren die Einstellung r_2 erhalten, so verhalten sich die Intensitäten des grünen (Gr) und des rothen Lichtes (R) $\frac{Gr}{R} = \frac{r_2^2}{r_1^2}$. Wird nun bei der Untersuchung einer anderen Flamme die Intensität des rothen und grünen Lichtes gemessen, nach der Formel $J = \frac{R^2}{r^2} C$ berechnet und der Quotient aus Grün und Roth $\frac{Gr}{R}$ ebenso gross wie vorher gefunden, so ist auch anzunehmen, dass der Factor k ebenfalls gleich dem früher ermittelten ist. Weber fand aus Versuchen mit Glühlampen folgende Beziehungen:

$\frac{Gr}{R}$	k	$\frac{Gr}{R}$	k
0,3	0,50	1,0	1,0
0,4	0,56	1,1	1,08
0,5	0,64	1,2	1,15
0,6	0,72	1,3	1,22
0,7	0,80	1,4	1,28
0,8	0,87	1,5	1,34
0,9	0,94	1,6	1,40
1,0	1,0	1,7	1,46

Ist die Farbe des untersuchten Lichtes gleich derjenigen der Normalkerze oder des Benzinlichtes, so ist $k = 1$. Es trifft dies jedoch selten zu und es ergiebt sich daher die Regel, bei Messung irgend einer Helligkeit immer die Intensität des rothen und grünen Lichtes zugleich zu bestimmen, den dem Quotienten $\frac{Gr}{R}$ entsprechenden Factor k aus der Tabelle zu entnehmen und damit das für das rothe Licht gefundene Resultat zu multipliciren. Hat die Normalkerze oder die Lichteinheit eine andere Färbung wie das zum Vergleiche dienende Benzinlicht, so

müssen die Constanten C und C' in Bezug auf rothes und grünes Licht ermittelt und bei der Berechnung von R und Gr angewandt werden.

Da die rothen und grünen Gläser, und besonders letztere, selten ganz monochromatisch sind, so wird dem Apparate neuerdings ein in den drehbaren Tubus einzuschiebendes Spectralrohr beigegeben, um die Messungen mit den reinen Spectralfarben ausführen zu können.

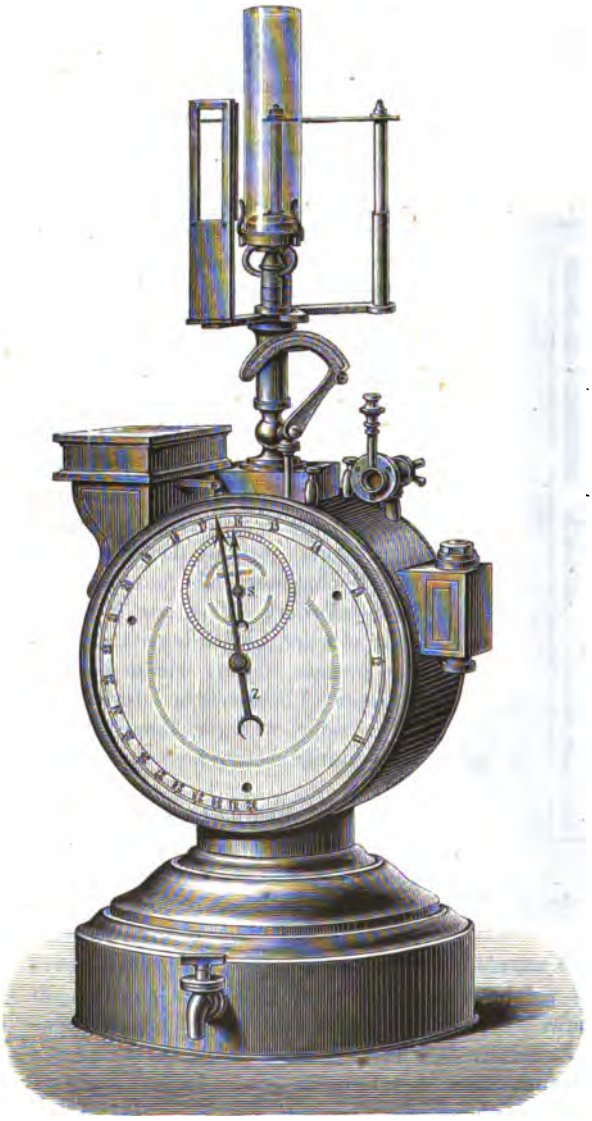
Das Weber'sche Photometer hat den Vorzug, dass man nicht nur in horizontaler Richtung wie bei den sonst gebräuchlichen Photometern Messungen vornehmen kann, sondern auch ebenso bequem wegen der Beweglichkeit des Tubus B in jeder beliebigen anderen Richtung. Zwar lässt sich dies auch bei den früher beschriebenen Photometern erreichen, wenn man die von den Lichtquellen ausgesandten Lichtstrahlen durch Spiegel in horizontaler Richtung reflectirt; man hat aber dann für jeden Einfallswinkel des Lichtes den durch die Reflexion bewirkten Schwächungscoefficienten durch besondere Versuche zu ermitteln. Ausserdem ist das Weber'sche Photometer leicht transportabel und erfordert selbst zur Messung sehr starker Lichtintensitäten keinen grossen Raum, wie er bei den anderen Photometern durch die mehr oder weniger lange Photometerstange bedingt wird.

Fig. 79.

Betriebsphotometer. Zur Controlle des Vergasungsprocesses kommt es häufig weniger auf eine möglichst genaue, immer eine gewisse Menge Zeit beanspruchende Messung der Leuchtkraft an, als auf eine angenäherte, rasch ausführbare Bestimmung derselben, welche meistens nur mit Sicherheit anzeigt, ob die Leuchtkraft sich verändert hat. Die diesen Zweck erfüllenden Apparate beruhen auf dem Principe, dass im Allgemeinen für verschiedenes Gas bei constanter Flammenhöhe der Consum eines Einlochbrenners oder auch einer Argandflamme im umgekehrten Verhältniss, und bei constantem Consum die Flammenhöhe im geraden Verhältniss zur Leuchtkraft steht. Es wird diese Eigenschaft der Flammen bei den folgenden Photometern angewandt:

1) *Jetphotometer von Lowe*[1]). Bei demselben wird der Druck und mithin auch der Consum des Gases, welches aus einem Speckstein-einlochbrenner ausströmt, constant erhalten und die Flammenhöhe als Maass für die Leuchtkraft genommen; je grösser die Höhe ist, desto besser ist auch die Leuchtkraft des Gases. Eine gebräuchliche Form des Apparates zeigt Fig. 79 (a. v. S.). Auf einem sehr genau gearbeiteten, multiplicirenden Druckmesers ist ein Einlochbrenner aus Speckstein angebracht, welchem das Gas durch einen kleinen empfindlichen Druckregulator zugeführt wird.

Fig. 80.



Das Ganze ist zur Abhaltung des Luftzuges von einem Holzkasten mit Glasthür und Abzug umgeben. Zur Ablesung der Flammenhöhe dienen zwei Scalen, von denen die eine auf der Glasthür, die andere auf einem emaillirten weissen Glase auf der Rückseite des Kastens angebracht ist. Die Scala hat eine Theilung entweder in Millimeter oder direct

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 219.

in Normalkerzen, welch' letztere man auf empirischem Wege durch gleichzeitige Messung desselben Gases mit einem Bunsen-Photometer ermittelt hat.

Man kann auch den in Fig. 73 abgebildeten Elster'schen multiplicirenden Druckmesser als Jetphotometer verwenden. Man setzt auf das Ausgangsrohr mit Hahn einen Einlochbrenner und umgiebt diesen mit einem graduirten Glascylinder. Die Einstellung des bestimmten Druckes (15 mm) kann man durch einen Mikrometerhahn am Eingange des Druckmessers oder durch einen Druckregulator bewirken.

2) *Sugg'sches Photometer* (Illuminating Power Meter[1]). Bei demselben wird die Flammenhöhe constant erhalten, und der Verbrauch des Leuchtgases gemessen, welcher zur Erreichung dieser Höhe nothwendig ist. Als Brenner wird ein Sugg'scher London-Argand Nr. 1 verwendet, welcher auch als Normalbrenner zu den genaueren photometrischen Messungen dient. Bei einem Sechszehnkerzengas und bei einem Consum von 5 Cubikfuss engl. (142 Liter) beträgt die Flammenhöhe 3 Zoll engl. (76,2 mm). Bei derselben Flammenhöhe verändert sich der Consum bei anderer Leuchtkraft in folgender Weise:

12-Kerzen-Gas	gebraucht	stündlich	6,65	Cubikfuss	=	184	l	Gas
14	„	„	5,72	„	=	162	„	„
16	„	„	5,00	„	=	142	„	„
17	„	„	4,70	„	=	133	„	„
18	„	„	4,40	„	=	125	„	„
19	„	„	4,20	„	=	119	„	„
20	„	„	4,00	„	=	113	„	„
25	„	„	3,20	„	=	91	„	„
30	„	„	2,60	„	=	74	„	„

Der Argandbrenner ist auf dem Ausgangsrohre eines Gasmessers angebracht, welches mit einem sorgfältig gearbeiteten Regulirhahn mit Hebel und Index versehen ist. Auf dem Gasmesser ist links ein Regulator vorhanden, welcher den Druck des zur Flamme strömenden Gases während der Beobachtung constant erhält, rechts befindet sich ein Hahn, durch welchen man den Gasmesser ein- und ausschalten, und in diesem Falle das Gas direct zum Brenner strömen lassen und den Gasmesser auf Null einstellen kann. Man regulirt die Flamme auf die am Apparate angegebene Höhe ein, bringt den Zeiger Z des Gasmessers auf Null, und kann nach Beobachtung des Gasdurchganges durch den Gasmesser während einer Minute, welche durch den Zeiger s der Secundenuhr angezeigt wird, direct auf der Theilung die Lichtstärke in Normalkerzen ablesen.

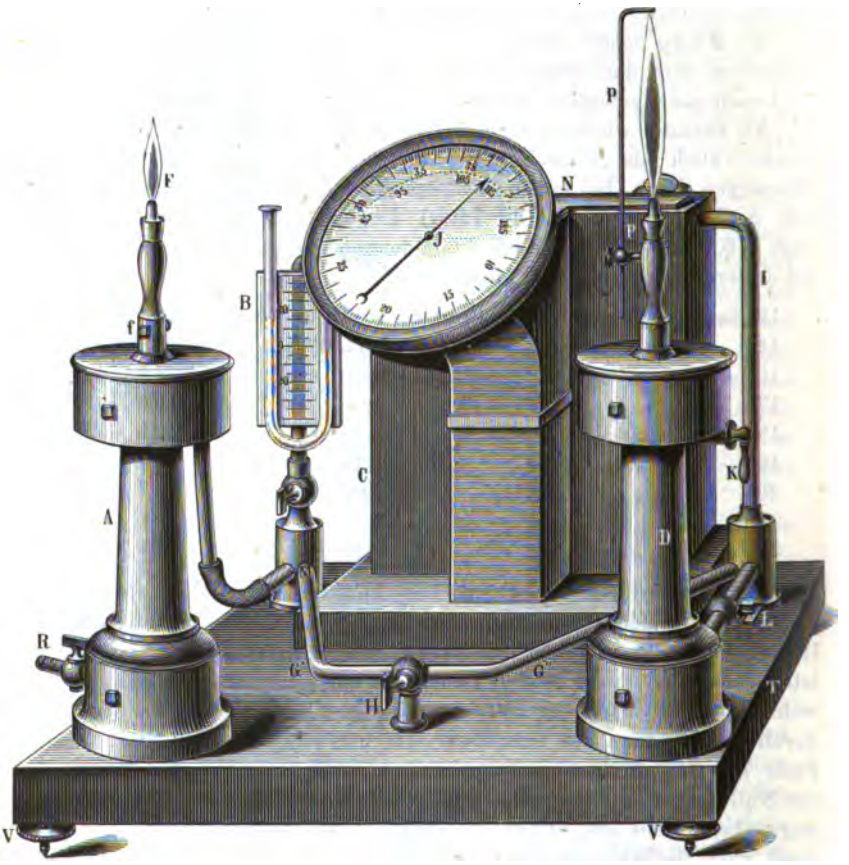
3) *Gasprüfer von Giroud*[2]) (Appareil de vérification du gaz) (Fig. 81, a. f. S.). Derselbe besteht aus zwei Photorheometern A und D,

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 220.

[2]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 221; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, S. 94.

wie sie bereits früher S. 208 beschrieben sind, und einem Gasmesser *C*. Durch das Photorheometer *A* wird der Druck regulirt, unter welchem man das Gas misst, durch das zweite *D* das Volumen, welches ausströmen muss, damit die Flamme des Einlochbrenners auf *D* die normale Höhe von 105 mm erreiche. Letztere wird durch den Messdraht *P* bezeichnet. Durch den Gasmesser *C* wird der Consum des Gases bei dieser Flammenhöhe gemessen.

Fig. 81.



Das Gas tritt in das Photorheometer *A* bei *R* ein, geht zum geringen Theile durch die Oeffnung in der Glocke und wird oben im Brenner *F* verbrannt, während der grössere Theil von dem Raum unter der Glocke durch den ganzen Apparat weiter geht und schliesslich zum Brenner *P* des zweiten Photorheometers *D* gelangt. *A* dient zur Herstellung eines constanten Druckes von 28 bis 30 mm, unter welchem das Gas im Gasmesser *C* gemessen werden soll. Man regulirt den unter dem

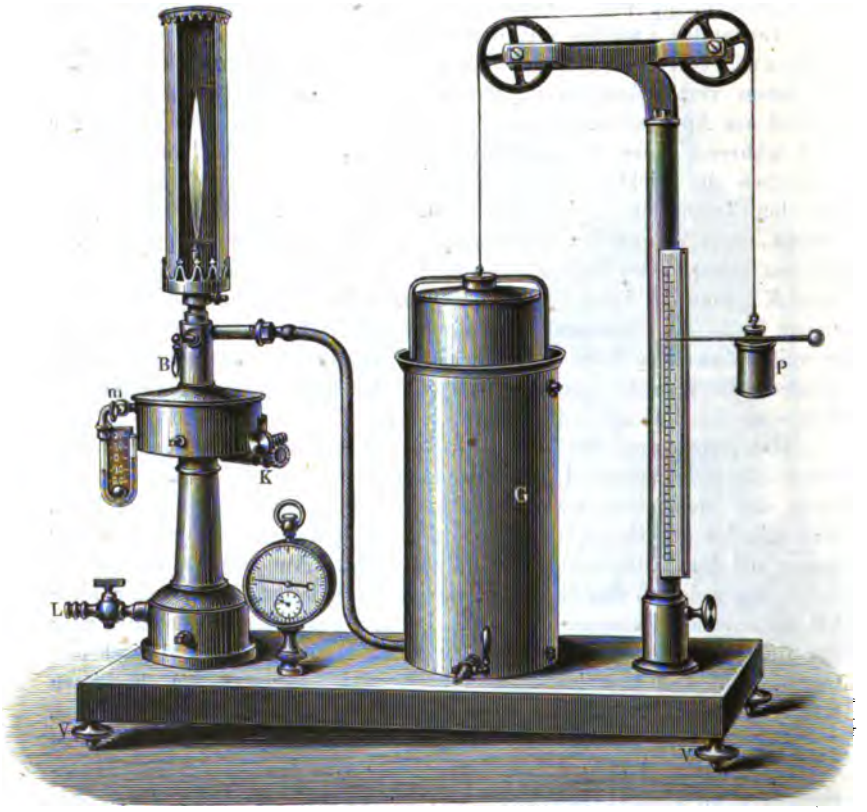
Brenner *F* sitzenden Hahn *f* so, dass der gewünschte Druck am Manometer *B* angezeigt wird. Das Gas gelangt von hier in eine Rohrleitung mit Hahn *H*, welche gestattet, den Gasmesser in den Gasstrom ein- oder auszuschalten. Ist Hahn *H* geschlossen, so geht das Gas durch den Gasmesser und von diesem durch *J* und *L* zum Photorheometer *D*. Ist dagegen der Hahn *H* geöffnet, so strömt das Gas durch *G''* direct nach *D*. Das Zifferblatt *S* des Gasmessers trägt zunächst eine Theilung von 38 Litern, welche Menge Gas von normaler Leuchtkraft der Flammenhöhe von 105 mm entspricht, sodann ist eine zweite Theilung vorhanden, welche mit den Erfahrungsziffern von Dumas und Regnault correspondirt, so dass man die erhaltenen Resultate direct mit jenen vergleichen kann, welche der französische Normal-Bengel-Argand am Apparat von Dumas und Regnault giebt. Der Gasmesser wird während einer Minute beobachtet und ergiebt die Ablesung an demselben die wirklich durchgegangene Gasmenge, mit 60 multiplicirt also den Verbrauch in Litern pro Stunde. Der Messdraht *P* wird so gestellt, dass er von der Brenneröffnung bis zur Flammenspitze genau 105 mm misst. Das Photorheometer lässt bei geschlossenem Umgangshahn *K* genau 38 Liter Gas von normalem Druck durch. Ist daher in diesem Falle die Flammenhöhe geringer wie 105 mm, so öffnet man *K* so weit, dass diese Höhe erreicht wird. Ist die Flammenhöhe dagegen grösser, so erreicht man die normale Einstellung durch theilweises Schliessen des Hahnes *L* in der Zuleitung.

Man führt nun den Versuch in der Weise aus, dass man in dem ersten Photorheometer *A* den normalen Druck herstellt und das Gas durch den Gasmesser zum zweiten Photorheometer *D* strömen lässt. Man schaltet den Gasmesser nach einiger Zeit aus und zwar sobald der Zeiger auf dem Nullpunkt der Theilung steht. Am zweiten Photorheometer, zu welchem das Gas jetzt von *A* direct gelangt, stellt man hierauf die normale Flammenhöhe her. Ist dies geschehen, so schaltet man den Gasmesser für die Dauer einer Minute wieder ein und liest den Consum ab. Die Abweichungen vom normalen Consum von 38 Litern entsprechen den Veränderungen der Leuchtkraft im umgekehrten Sinne.

Der Gasprüfer wird von Giroud auch in anderer vereinfachter Gestalt ausgeführt (Fig. 82, a. f. S.). Das Gas tritt durch ein Photorheometer zu einem Einlochbrenner, dessen Flammenhöhe durch den Umgangshahn *K* auf die Höhe von 105 mm eingestellt werden kann. Bei dieser Höhe werden von vorschriftsmässigem Pariser Gas 38 Liter in der Stunde verbraucht. Brenner und Flamme sind von einem Glascylinder umgeben, welcher bis auf einen dem Beobachter zugekehrten Streifen geschwärzt und mit einer Marke für die richtige Flammenhöhe versehen ist. Unterhalb des Brenners sitzt ein Zweiweghahn *B*, durch welchen das Gas von dem Brenner abgesperrt und mit dem Gasbehälter *G* in Verbindung gesetzt werden kann. Hat man in dem Photorheometer den Durchgang des Gases so einregulirt, dass die richtige Flammenhöhe

erreicht ist, so dreht man den Hahn *B* um 90° und lässt das Gas genau eine Minute lang statt zum Brenner in den Gasbehälter *G* strömen, wobei der Druck des Gases selbstthätig durch das Rheometer constant erhalten wird. Hierauf liest man an der Scala die eingeströmte Gasmenge ab. Der sehr genau gearbeitete Gasbehälter *G* hat einen Querschnitt von 0,5 qdm, so dass 38 Liter pro Stunde eine Höhe von 127 mm pro Minute ergeben. Das Verhältniss der Normalzahl 127 zur abge-

Fig. 82.



lesenen Zahl ergiebt daher das Verhältniss der Gasvolumina, welche zur Herstellung gleicher Flammenhöhe oder gleicher Leuchtkraft nöthig sind. Hat man z. B. 124 abgelesen, so braucht man von dem untersuchten Gase statt des Normalvolumens von 38 Litern in der Stunde $\frac{124 \cdot 38}{127}$ = 37,1 Liter. Bevor man den Gasbehälter zur Messung gebraucht, muss man erst so viel Gas einströmen lassen, dass er frei schwimmt, und die vertical verschiebbare Scala mittelst einer Schraube so einstellen,

dass der Zeiger am Gegengewicht P auf den Nullpunkt der Theilung zeigt.

Specifisches Gewicht des Leuchtgases. Dasselbe giebt nur im Allgemeinen einen Aufschluss über die Güte. Je mehr schwere Kohlenwasserstoffe, lichtgebende Bestandtheile, vorhanden sind, desto grösser wird das specifische Gewicht sein. Jedoch kann auch die Erhöhung desselben durch einen höheren Gehalt an Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd bedingt werden.

Fig. 83.

Nach Bunsen-Schilling. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschieht am bequemsten mit Hülfe des von Bunsen angegebenen und von Schilling modificirten Apparates[1]). Es kommt bei demselben das Gesetz zur Anwendung, dass die specifischen Gewichte s und s_1 zweier Gase, welche durch eine enge Oeffnung in einer dünnen Platte ausströmen, sich wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten t und t_1 verhalten, also $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$. Wird s als das specifische Gewicht der Luft gleich 1 gesetzt, so ist $s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$.

In dem mit Wasser gefüllten Cylinder B (Fig. 83) steht der Cylinder A, welcher 40 mm weit, 450 mm lang und mit zwei Marken, C und C', versehen ist. A ist unten offen und oben durch einen Messingdeckel geschlossen. Dieser trägt ein Thermometer, das Gasausströmungsrohr b und das Einströmungsrohr a. Durch den Dreiweghahn des Ausströmungsrohres kann der Cylinder A entweder abgeschlossen oder direct mit der äusseren Luft oder mit der am oberen Ende von b vorhandenen feinen Ausströmungsöffnung in Verbindung gesetzt werden. Letztere befindet sich in einer Platte aus

[1]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 101.

Platinblech. Sie ist durch Durchstechen dieser mit einer feinen Nadel hergestellt und durch nachheriges Aushämmern recht fein gemacht. Das Thermometer dient zur Beobachtung, ob während des Versuches die Temperatur constant geblieben ist.

Um den Versuch auszuführen, füllt man, nachdem man den Hahn von *b* in geeigneter Weise gestellt und den Hahn *a* geschlossen hat, den Cylinder *A* mit Luft, indem man ihn aus *B* heraushebt, und schliesst ihn durch den Hahn *b* ab. Man taucht ihn nun wieder in das Gefäss *B* und stellt ihn vertical auf den Boden desselben auf, was durch den Messingdeckel am oberen Ende und durch die Führung am unteren Ende von *A* mit Sicherheit geschehen kann. Dabei tritt das Wasser etwas in den Cylinder *A*, jedoch nicht bis zur Marke *C*. Man stellt jetzt durch den Dreiweghahn die Verbindung des Cylinders mit der feinen Ausströmungsöffnung her und beobachtet mit Hülfe einer Secundenuhr, in wie viel Zeit das Wasser von der unteren Marke *C* bis zur oberen *C'* dringt. Darauf füllt man den Cylinder *A* von *a* aus mehrere Male mit Gas, um die Luft vollständig zu verdrängen, und stellt dieselbe Beobachtung an wie bei der Luft. War nun z. B. die Ausströmungszeit der Luft 300 Secunden, die des Leuchtgases 200 Secunden, so ist das specifische Gewicht des Gases:

$$s_1 = \frac{200^2}{300^2} = \frac{40000}{90000} = 0{,}444.$$

Nach Lux. Von F. Lux[1]) ist neuerdings ein „Gaswage" genannter Apparat beschrieben worden, welcher ein directes Ablesen des specifischen Gewichtes gestattet. Das eine Ende eines Wagebalkens trägt eine Kugel von Glas oder Metall von ungefähr 2 Liter Inhalt, in welche das Gas beständig von dem Ständer des Wagebalkens aus durch den letzteren hindurch hinein und aus derselben auf einem daneben liegenden Wege wieder abgeleitet wird; das andere Ende ist zu einem mit Gegengewicht versehenen Zeiger gestaltet, welcher sich vor einer direct das specifische Gewicht angebenden Scala bewegt. Eine Aenderung des specifischen Gewichtes des Gases veranlasst auch eine solche des absoluten Gewichtes der damit gefüllten Kugel, welche durch den Ausschlag des Zeigers bemerkbar wird. Bei der Beobachtung muss zugleich der Barometerstand und die Temperatur des Gases, oder (leichter) der die Kugel umgebenden Luft festgestellt und eine darauf bezügliche, leicht auszuführende Correction der Ablesung vorgenommen werden. Ref. hatte bis jetzt nicht Gelegenheit, mit diesem Apparate zu arbeiten und die Brauchbarkeit desselben zu prüfen, er verweist daher auf die ausführliche Originalabhandlung.

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 1887, S. 251.

VII.

Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs.

---

1) Paraffin und Braunkohlentheeröle (Solaröl, Photogen u. s. w.).

Uebersicht. *Rohstoff.* Bei Verarbeitung von Schweelkohlen, bituminösen Schiefern, Bogheadkohle u. s. w. auf Mineralöle und Paraffin durch den Schweelprocess und darauf folgende fractionirte Destillation bezw. Krystallisation des erhaltenen Theers wird das Rohmaterial (Schweelkohle, Schiefer, Bogheadkohle) nur von Zeit zu Zeit einer genaueren Prüfung unterzogen. Diese Prüfung erfolgt insbesondere dann, wenn beim Abbau der betreffenden Lager neue Strecken erschlossen werden und selbstverständlich auch in allen den Fällen, in welchen durch neue Bohrversuche die „Schweelfähigkeit" des erbohrten Materials constatirt werden soll. Eine continuirliche Controle des Schweelmaterials ist in diesem Industriezweige auch schon aus dem Grunde nicht von Nöthen, weil der Fabrikant meistens der Besitzer der betreffenden Bergwerke ist, in welchen sein Rohmaterial gefördert wird, so dass er in sorgfältiger Aufsicht des Bergwerksbetriebs schon genügende Garantie für eine gewisse Gleichmässigkeit seiner Kohlen hat.

Hülfsrohstoff. Von den übrigen in den Betrieb kommenden Materialien prüft man noch von Zeit zu Zeit das Entfärbungspulver (Schwärze, der Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation, und Beinschwarz) auf seinen Wassergehalt, sowie auch auf seine entfärbende Wirkung gegenüber noch gefärbtem Paraffin, die zum Reinigen verwandte Schwefelsäure auf ihren Gehalt an Schwefelsäure, das Aetznatron auf seinen Natriumoxydgehalt. Auch Stearin und Petroleum, welche dem Paraffin bezw. dem Solaröl beigemischt werden, unterliegen von Zeit zu Zeit einer Prüfung auf Schmelzpunkt, bezw. Entflammungspunkt.

Betrieb. Einer regelmässigen Prüfung soll dagegen der in der Schweelerei erhaltene Theer auf specifisches Gewicht und Schmelzpunkt unterworfen werden. Nur bei noch unbekanntem Kohlenmaterial unterwirft man den erhaltenen Theer einer Destillationsprobe, um durch Fractioniren das Verhältniss zwischen Rohöl und Rohparaffin kennen zu lernen. — Einer fortdauernden Prüfung unterliegen die während der Destillation übergehenden Oele und Paraffinmassen; erstere werden auf Erstarrungspunkt, specifisches Gewicht und Kreosotgehalt, letztere ebenfalls auf Erstarrungspunkt (seltener Schmelzpunkt), ferner auf Härte, Farbe, Structur u. s. w. geprüft. Sonstige Prüfungen der Oele werden in deutschen Mineralölfabriken kaum vorgenommen, es sei denn, dass man sich von der Leuchtkraft oder der Feuergefährlichkeit der Oele überzeugen wollte. Bezüglich dieser Proben verweisen wir auf das Capitel „Petroleum".

Erzeugniss. Das Paraffin wird hauptsächlich auf seinen Schmelzpunkt, die Oele werden auf specifisches Gewicht, genügende Reinigung, Erstarrungspunkt und Feuergefährlichkeit untersucht; die Grude prüft man mitunter auf Gehalt an Asche und an wasserlöslichen Salzen.

Rohstoff: Schweelkohle. *Wassergehalt.* Derselbe wird im Schweelereibetrieb nur von Zeit zu Zeit und auch dann nur annähernd bestimmt. Es handelt sich darum, zu constatiren, dass das Material weder zu grubenfeucht, noch zu trocken ist (es soll nicht unter 40 Proc. Wasser enthalten), da es in ersterem Falle bei der trockenen Destillation unnöthig viel Wärme consumirt, in letzterem aber sich die Theerausbeute ganz wesentlich verringert. Der geübte Techniker beurtheilt übrigens den Wassergehalt der Kohlen meist schon hinreichend scharf nach dem blossen Aussehen und Anfühlen derselben.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht genauer durch Austrocknen einer gewogenen Probe im Digestor bei nicht über 100° liegender Temperatur und Feststellung des Gewichtsverlustes. Selbst schon bei dieser Trockenwärme beginnen leicht flüchtige Theile der Kohle abzuschweelen und die Methode ist deshalb nicht sehr scharf für den vorliegenden Zweck jedoch völlig genügend.

Beurtheilung des Werthes der Schweelkohle zu Schweelereizwecken im Allgemeinen. Hierzu geben dem Fachmanne Farbe, Glanz, Bruch, Gewicht, Verhalten beim Anbrennen an einer Lampe schon sehr brauchbare Anhaltspunkte. Die besten Schweelkohlen sind frisch gefördert von hellgelber Farbe und in Folge hohen Wassergehaltes meist von schmieriger Beschaffenheit; an der Luft ausgetrocknet nehmen sie eine noch hellere Farbe an, der Bruch wird erdig, sie fühlen sich mager an, zeigen einen nur matten Glanz, der beim Reiben mit dem Fingernagel in Fettglanz übergeht. Das specifische Gewicht guter Kohle ist nur gering, der Schmelzpunkt liegt bei

circa 150° bis 200°. Angezündet brennt sie leicht mit russender Flamme und verbreitet dabei einen milden brenzlichen Geruch, welcher beim Ausblasen der Flamme ähnlich dem ist, welchen Schellack unter gleichen Umständen besitzt. Kohlen, welche diese Eigenschaften zeigen, sind von so vorzüglicher Qualität, dass es einer besonderen Prüfung ihres Werthes zu Schweelereizwecken nicht bedarf. Andere dunklere, schwerere und unreinere Varietäten müssen einer Prüfung auf ihre Schweelfähigkeit unterzogen werden, es muss durch einen Schweelversuch im Kleinen constatirt werden, ob sie eine genügende Theerausbeute (mindestens 8 Proc.) liefern. Diese Versuche werden im Betriebe auch noch aus dem Grunde fortwährend durchgeführt, um zu constatiren, dass Destillations- und Condensationsapparate der Schweelerei genügend functioniren. Denn da das geförderte Material an Qualität sehr wechselnd ist, kann nur durch Controlversuche im Kleinen festgestellt werden, ob die Apparate des Grossbetriebes richtig arbeiten. Es gilt dabei als Norm, dass bei der Arbeit im Grossen nur etwa 60 bis 70 Proc. der Theermenge erhalten werden, die der Versuch im Kleinen — die sogenannte „theoretische Ausbeute" — ergiebt. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Kohlen von der Probenahme in der Grube bis zur Ausführung des Schweelversuches wegen des sehr raschen Austrocknens an der Luft in luftdichten Gefässen aufbewahrt werden.

Schweelversuche. Zu diesen bedient man sich einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase von 150 bis 200 ccm Inhalt von (nebenstehender) langgestreckter Form. (Fig. 84.) Diese Form ist nothwendig, weil in den Retorten gewöhnlicher Art der Steigraum der Theerdämpfe ein zu hoher, die Vergasung in Folge davon ungewöhnlich stark und die Ausbeute an Theer dem entsprechend zu gering ist. Auch schliesst sich der Schweelprocess in einer derartig geformten Retorte weit mehr dem des Grossbetriebes an. Werden Retorten der gewöhnlichen Form genommen, so muss man dieselben zum Schutze gegen zu starke Abkühlung von aussen mit einer Blechhaube umgeben. In die Retorte bringt man 50 g des zerkleinerten Schweelmaterials und verbindet sie mit einer durch kaltes Wasser gekühlten Vorlage. Letztere besteht am besten aus einem passenden, dünnwandigen, 3 bis $3^1/_2$ cm weiten, 15 bis 20 cm hohen Glascylinder mit Fuss, in welchem der Retortenhals mittelst eines Korkes befestigt ist. Durch den Kork führt ein enges Entbindungsrohr die nicht verdichtbaren Gase, die man während des Versuchs zur Beurtheilung des Verlaufs desselben brennen lassen kann, in die Luft. Die Retorte wird mittelst Bunsen- oder Berzeliusbrenner langsam angewärmt, allmälig stärker und schliesslich mit voller Flamme so lange erhitzt, bis dicke träge Nebel erscheinen, und nichts von Belang mehr übergeht.

Fig. 84.

Man treibt dann noch den im Retortenhalse festsitzenden Theer durch Erwärmen in die Vorlage und kann jetzt durch eine Wägung Wasser und Theer bestimmen. Der Vorlagecylinder wird hierauf in senkrechter Stellung mit heissem Wasser so weit angefüllt, dass das Niveau des obenauf schwimmenden Theeres den Rand des Cylinders erreicht. Bei nicht genügend eintretender Scheidung von Wasser und Theer lässt sich durch ganz schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nachhelfen. Zur Abkühlung stellt man jetzt das Ganze in kaltes Wasser, der Theer erstarrt und kann mittelst Horn- oder Holzspatels in Form eines Kuchens leicht abgenommen werden. Er wird jetzt noch zwischen Fliesspapier abgetrocknet und gewogen. Durch Verdoppelung des in Grammen ausgedrückten Theergewichts erhält man die betreffenden Procente. Eine schweelfähige Kohle muss bei einem solchen Versuche zum mindesten noch 9 Proc. Theer ergeben, was einer Ausbeute von 6 Proc. im Grossen entspricht. Anstatt eines Cylinders kann als Vorlage auch ein Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt genommen werden, dessen Inhalt man zum Schluss mittelst warmen Wassers in einen Cylinder oder in ein Becherglas hineinspült. Im Uebrigen wird dann wie oben beschrieben verfahren.

Neuerdings werden auch ganz kleine Kölbchen von beistehender Form (Fig. 85) verwendet, in welche man bloss 10 oder 20 g Schweelkohle einfüllt, dabei mit gleicher Vorlage versieht, wie oben beschrieben.

Fig. 85.

Man destillirt so langsam, dass die aus dem Entbindungsröhrchen der Vorlage austretenden Schweelgase nach Entzündung immer sofort wieder verlöschen, also nicht weiter brennen. Bei dieser Probe sitzt der erstarrte Theer theils in der Vorlage, theils im Halse des Kölbchens und muss mit einem eigens geformten Spatel, am besten einer kleinen Glaskrücke, sorgfältig heraus geschafft und auf ein gewogenes Uhrglas gebracht werden, worauf man sein Gewicht durch Wägung bestimmt. Zur Bestimmung des Wassers giesst man den Restinhalt der Vorlage in einen gewogenen Tiegel. Damit dasselbe nach Möglichkeit ausläuft, wird der theerige Rand des Vorlagecylinders etwas erwärmt. Durch sorgfältiges Ausschütten des festen Destillationsrückstandes kann dann auch noch der Koks seinem Gewichte nach bestimmt werden.

Mit Hülfe des gefundenen Wassergehalts kann man jetzt auch noch die Theerausbeute für grubenfeuchte Kohle feststellen. Man legt dabei einen mittleren Gehalt der grubenfeuchten Kohle an 55 Proc. Wasser und 45 Proc. trockener Kohle zu Grunde, kann sich aber hierbei selbstverständlich jederlei Annahme erlauben. Sind beim Schweelversuch beispielsweise gefunden 50,4 Proc. Wasser und 10,7 Proc. Theer, so ist bei 55 Proc. Grubenfeuchtigkeit der Theergehalt einer solchen grubenfeuchten Kohle:

$$= \frac{(100 - 55) \times 10{,}7}{(100 - 50{,}4)} = \frac{45 \times 10{,}7}{49{,}6} = 9{,}7 \text{ Proc.}$$

Multiplicirt man die gefundenen Procente mit 2,2, so erhält man die Kilogramme Theer, welche man aus einer Tonne (= 2,2 Hektoliter) Kohle (1 Hektoliter Schweelkohle wiegt ungefähr 150 kg, eine Tonne also = 2,2 × 150 = 3,3 Metercentner) im Grossen ausbeutet. Günstig situirte Schweelereien arbeiten in Sachsen mit 15 bis 20 kg Ausbeute.

Bei der Untersuchung ganz neuen Materials auf Schweelfähigkeit verwendet man am besten eine oder mehrere liegende Retorten des Grossbetriebes.

Beinschwarz und Entfärbungspulver oder Schwärze (kohliger Rückstand aus den Blutlaugensalzfabriken). Diese Materialien werden zum letzten Bleichen des Paraffins in bedeutenden Massen verwendet und müssen einerseits dem geschmolzenen Paraffin die letzten Reste der gefärbten Beimischungen entziehen, andererseits dürfen sie keinerlei Bestandtheile enthalten, die das Paraffin verunreinigen oder gar wieder färben könnten. Es ist hier nicht der Ort, die Frage zu entscheiden, welches der beiden Entfärbungsmittel, Beinschwarz oder Blutlaugensalzschwärze, den Vorzug verdient, es mag genügen, zu constatiren, dass in neuerer Zeit das letztere Material in ungleich grösseren Massen als das Beinschwarz verwendet wird. — Unter allen Umständen müssen die Entfärbungsmittel feingemahlene Pulver darstellen und sollen nicht über 10 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit enthalten.

Bestimmung des Wassergehaltes. Diese geschieht in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen auf 120° und Ermittelung des Gewichtsverlustes.

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Blutlaugensalzschwärze soll im wasserfreien Zustande 15 bis 20 Proc. Kohlenstoff enthalten. In neuerer Zeit werden auch kohlenstoffreichere Entfärbungspulver, mit bis zu 80 Proc. Kohlenstoff, in den Handel gebracht; es sind dies Blutlaugensalzschwärzen, aus welchen mit Salzsäure die unorganischen Bestandtheile (Eisenoxyd, Kalisalze u. s. w.) grösstentheils entfernt wurden. Wegen höheren Preises und langsameren Absetzens dieses präparirten Schwärzepulvers aus dem geschmolzenen Paraffin wird meistens das alte, nicht weiter gereinigte Pulver noch immer vorgezogen. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wird nur in seltenen Fällen ausgeführt. Sie geschieht am genauesten auf elementaranalytischem Wege, wobei man unter Umständen die theilweise von der Kohle herstammende, im Verbrennungsrückstande zurückgehaltene Kohlensäure berücksichtigen muss. Diese Methode ergiebt zwar sehr genau den wirklichen Kohlenstoffgehalt, da die Wirksamkeit des Materials jedoch nicht allein vom Gehalt an reinem Kohlenstoff, sondern vielmehr an stickstoffhaltiger Kohle abhängt, ist sie hier weniger maassgebend. Wenig genau, doch für gewöhnliche Fälle ausreichend, ist ferner die Bestimmung des Kohlenstoffs durch den Gewichts-

verlust, den eine getrocknete Probe beim Veraschen nach üblicher Methode erleidet. Die Ungenauigkeit rührt hier von einem eventuellen Gehalt an Calciumcarbonat her, das beim Glühen seine Kohlensäure theilweise oder ganz abgiebt, so dass auch diese als Kohle mit in Rechnung gezogen wird. Wenn man auch durch nachträgliches Erhitzen mit Ammoniumcarbonat diesen Fehler wieder ausgleicht, so entsteht doch eine bleibende Ungenauigkeit dadurch, dass beim Glühen von Calciumphosphat mit Calciumcarbonat etwas von dem Calcium des letzteren sich mit ersterem unter Freiwerden von Kohlensäure verbindet. Besonders beim Beinschwarz ist der hierdurch entstehende Fehler nicht unbedeutend. — Die am häufigsten angewandte Methode endlich besteht in einer wiederholten Behandlung von 5 bis 10 g des Pulvers mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, wodurch man alle fremden Theile mit Ausnahme von Sand und gewissen Silicaten aus der stickstoffhaltigen Kohle herauslöst. Man bringt das Ganze auf ein gewogenes Filter, wäscht die Säure vollständig mit Wasser aus, trocknet und wägt. Das Gewicht giebt Kohle + Sand u. s. w. Durch Einäschern von Filter und Rückstand, wobei die stickstoffhaltige Kohle vollständig verbrennen muss, lässt sich das Gewicht des Sandes direct, das der Kohle durch Differenz bestimmen. Die Methode giebt brauchbare Resultate und ist nicht mit den Fehlerquellen der vorhergehenden behaftet.

Directe Prüfung auf entfärbende Wirkung. Da der Kohlenstoffgehalt eines Entfärbungspulvers keinen sicheren Anhaltspunkt für seine entfärbende Kraft liefern kann, weil diese auch von seiner physikalischen Beschaffenheit abhängt, so muss eine directe Prüfung seiner entfärbenden Wirkung ausgeführt werden. — In einer Porcellanschale schmilzt man 100 g gelbes Paraffin und fügt 1 bis 2 g bei 100 bis 110° getrocknetes Entfärbungspulver oder Beinschwarz zu, erwärmt 5 Minuten unter Umrühren weiter und filtrirt durch ein Papierfilter auf vorgewärmtem Trichter. Das filtrirte Paraffin muss nach dem Erkalten rein weiss erscheinen.

Bei vergleichenden Versuchen zur Feststellung der entfärbenden Wirkung verschiedener Entfärbungsmittel verfährt man in analoger Weise und wechselt nur in den Mengen des zur Entfärbung verwendeten Pulvers.

Prüfung auf färbende Beimischungen. Hierzu werden einige 100 g des kohligen Pulvers mit Photogen übergossen und längere Zeit in der Wärme in verschlossener Flasche stehen gelassen. Das klar über dem Pulver stehende oder abfiltrirte Photogen muss vollkommen farblos sein. Da es jedoch Photogen giebt, das beim Stehen für sich allein schon eine schwache Färbung annimmt, so stellt man bei diesem Versuch, um sicher zu gehen, eine zweite Flasche mit Photogen in der Nähe der ersteren auf und überzeugt sich von ihrer Farblosigkeit. —

Schärfer noch als diese Methode ist die folgende: Man kocht etwa 100 g des Pulvers mit Natronlauge, lässt absitzen und beobachtet, ob die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Schon ganz geringe Mengen nicht genügend verkohlter Bestandtheile geben sich durch Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Endlich kann auch noch in der Weise geprüft werden, dass man eine Probe des Pulvers mit einer kleinen Menge blendend weissen Paraffins schmilzt und beobachtet, ob letzteres nach dem Abfiltriren des Pulvers nicht den geringsten Farbenstich angenommen hat.

Schnelligkeit, mit welcher sich ein Entfärbungspulver aus dem geschmolzenen Paraffin absetzt. Vergleichende Vorversuche im Kleinen, wobei man am einfachsten das Gemisch von geschmolzenem Paraffin und Pulver in Glascylindern neben einander sich klären lässt, geben hierfür vollkommen genügende Anhaltspunkte.

Englische Schwefelsäure. Dieselbe muss mindestens 95 Proc. Schwefelsäurehydrat, H_2SO_4, enthalten und ganz frei von nitrosen Verbindungen sein. Die Prüfung geschieht nach den in dem Capitel: „Chemische Grossindustrie" angeführten Methoden.

Aetznatron. Dasselbe soll mindestens einen Gehalt von 72 Proc. Na_2O haben, frei von Natriumnitrat und möglichst frei von Natriumchlorid sein. Ueber die Prüfung desselben ist Näheres in dem betreffenden Abschnitt dieses Werkes nachzusehen.

Stearin. Dieses wird bei der Paraffinkerzenfabrikation in einer Menge von 2 bis 3 Proc. zugesetzt. Da sehr hoch schmelzende, harte Stearinsorten sich mit weichen Paraffinen nur unvollkommen mischen, muss ein Stearin genommen werden, dessen Schmelzpunkt ungefähr mit demjenigen des Paraffins übereinstimmt. Die Bestimmung desselben geschieht nach einer der weiter unten beschriebenen Methoden. Im Allgemeinen nimmt man Stearin vom Schmelzpunkt 57 bis 60° C.

Petroleum. Dieses wird häufig zum sogenannten Verschneiden des Solaröls verwendet. Man ertheilt dem letzteren dadurch die ihm meist fehlende Dünnflüssigkeit. Die Prüfung auf specifisches Gewicht geschieht nach der weiter unten beschriebenen Spindelprobe, auf Feuergefährlichkeit nach dem unter „Petroleum" angegebenen Verfahren.

Betrieb. Theer. Die Prüfung auf die Beschaffenheit des Theeres wird sowohl bei den kleinen Schweelversuchen, als auch von Zeit zu Zeit im Betriebe ausgeführt. Entsprechend den verschiedenen Theerquantitäten, die hierbei zur Verfügung stehen, sind auch die angewandten Prüfungsmethoden verschieden.

Schmelzpunkt. Dieser bietet aus dem Grunde keinen sicheren Anhaltspunkt, weil nicht allein das Paraffin, sondern auch andere Bestandtheile, harzige Stoffe u. a., den Schmelzpunkt erhöhen. Im Allgemeinen schwankt derselbe zwischen 25 bis 48° C.; er liegt höher bei Theer aus liegenden (43 bis 48° C.), als bei solchem aus stehenden Retorten (28 bis 35° C.). Die Bestimmung kann nach einer der weiter unten bei „Paraffin" beschriebenen Methoden geschehen.

Specifisches Gewicht. Dieses wird immer bei neuen Kohlensorten, sehr häufig auch im Betriebe und zwar in den deutschen Fabriken bei einer Temperatur von 35° R., festgestellt. Es hält sich im Allgemeinen innerhalb der Grenzen 0,800 und 0,900; Theere von unter 0,800 specif. Gew. gehören zu den Seltenheiten. Gute Sorten zeigen 0,820 bis 0,870 specif. Gew.; bis zu 0,900 sind sie noch brauchbar für die weitere Verarbeitung. Theere von über 0,900 specif. Gew. eignen sich nicht mehr zu derselben. Auch hierbei stimmen die Resultate der Versuche im Kleinen nicht mit den im Grossbetrieb erhaltenen überein. Ein und dieselbe Kohle liefert bei dem im kleinen Maassstab durchgeführten Schweelversuch einen Theer, dessen specifisches Gewicht um etwa 0,022 höher liegt als bei der Schweelerei im Grossen, weshalb man gewöhnlich auch von den bei kleinen Schweelproben erhaltenen specifischen Gewichten des Theeres 0,022 in Abzug bringt, um die richtigere Zahl für den Grossbetrieb zu erhalten. — Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes ganz geringer Mengen von Theer bedient man sich kleiner Pyknometer aus Glas, je nach den Umständen von 5, 10, 15 oder 20 ccm Inhalt. Dieselben werden in ein Gefäss mit Wasser von etwa 50° eingesetzt, dessen Temperatur mittelst eines neben dem Pyknometer eingesenkten Thermometers bestimmt wird. Ist die Temperatur auf 35° R. gesunken, so wird die Bestimmung ausgeführt. Wenn grössere Mengen von Theer zur Verfügung stehen, so stellt man stets das specifische Gewicht derselben mittelst des Aräometers fest, dessen specielle Construction und Gebrauch weiter unten (unter „Prüfung der Oele") beschrieben sind. — Die Spindeln zur Prüfung des Theeres, nach Vorschrift des „Vereins für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." gefertigt, zeichnen sich durch grössere Luftgefässe, sowie dadurch gegenüber den Oelspindeln aus, dass die Normaltemperatur für dieselben 35° R. beträgt. Diese höhere Temperatur ist wegen der Consistenz des Theeres nothwendig. Da sehr selten Theere von unter 0,800 specif. Gew. erhalten werden, reicht man mit zwei Spindeln, die eine von 800 bis 900, die andere von 900 bis 1000, aus.

Prüfung des Theeres durch fractionirte Destillation (auf seinen Gehalt an Oel, Paraffin u. s. w.). Diese wird hauptsächlich dann ausgeführt, wenn es sich darum handelt, die Abbauwürdigkeit neuer Strecken und Lager von Schweelmaterial festzustellen. Kleine Mengen Theer lassen sich nach dieser Methode selbst mit nur annähern-

der Genauigkeit nicht mehr prüfen; es sollten dazu mindestens 200 g zur Verfügung stehen. Noch besser ist es, Quantitäten von mehreren Kilogramm anwenden zu können.

Zur Ausführung der Destillation in kleinerem Maassstabe destillirt man 200 g Theer aus einer entsprechend grossen Retorte ab und trennt ihn dabei in folgende Producte: 1) Wasser; dasselbe geht zuerst über und ist meist nur in unerheblicher Menge vorhanden. 2) Braunkohlentheeröle; dieselben gehen theilweise schon mit den Wassertropfen, in ihrer Hauptmasse aber erst nachher über. Diese zweite Fraction wird unterbrochen, sobald das übergehende Destillat, auf eine gut, am besten mit Eis gekühlte Glas- oder Metallplatte aufgetropft, erstarrt. 3) Rohparaffin; dasselbe wird von dem eben erwähnten Punkte ab aufgefangen und zwar so lange, bis sich eigenthümliche braungelbe, qualmige Dämpfe, Zeichen einer beginnenden Zersetzung der destillirenden Masse, bilden. Rohöle und Rohparaffin sollen zusammen etwa 95 Proc. des Theergewichts ausmachen. In Theeren aus stehenden Retorten (Cylindern) verhält sich das Gewicht der ersteren zu dem des letzteren etwa wie 1 : 1, bei Theeren aus liegenden Retorten wie 4 : 5. Nach dem Paraffin bis zu Ende der Destillation geht 4) eine schmierige Masse über, deren Menge man ebenfalls bestimmen kann. Sie wird im Grossbetriebe, am besten mit Theer, neuerdings der Destillation unterworfen. 5) Koks; diese bleiben als fester Rückstand in der Retorte und können direct gewogen werden. Bei Theer aus stehenden Retorten soll ihr Gewicht nur $^1/_2$ bis 2 Proc., bei solchem aus liegenden $1^1/_2$ bis höchstens 4 Proc. betragen. Beträgt ihr Gewicht mehr als 2 bezw. 4 Proc., so ist der Theer nicht mehr „gut“ zu nennen. Was noch am ursprünglichen Gewicht des Theers fehlt, bezeichnet man 6) als Gase bezw. Verlust (etwa 1 bis 2 Proc.).

Soll die fractionirte Destillation in grösserem Maassstabe durchgeführt werden, so bedient man sich einer kleinen gusseisernen Blase von etwa 15 Liter Inhalt, verbunden mit einem mindestens 1 m langen Liebig'schen Kühler oder auch einer Kühlschlange. Die zum Destilliren verwendete Menge Theer richtet sich nach der Grösse der Versuchsblase. Es ist nothwendig, dieselbe von vornherein mindestens zur Hälfte mit Theer anzufüllen, d. h. wenn die Blase 15 kg fasst, so soll man nicht unter 7,5 kg destilliren. Berücksichtigt man diesen Umstand nicht, sondern destillirt z. B. nur 4 kg Theer aus einer Blase von 15 kg Füllraum, so erhält man in Folge starker Vergasung einen ungeheuren Ausfall an Destillat. Hat man es daher mit einer armen Kohle zu thun, so muss man den Schweelversuch so oft wiederholen, bis man die genügende Menge Theer beisammen hat (falls es dann überhaupt noch wünschenswerth ist, letzteren auf seine Beschaffenheit zu prüfen). Leitung und einzelne Theile dieser Fraction sind die gleichen, wie bei der Arbeit im Kleinen, nur lassen sich Wasser und Oel hier bei der relativ grösseren Menge durch Scheidetrichter trennen und einzeln bestimmen.

Oele. *Erstarrungspunkt.* Dieser wird bei den Rohölen sowie bei den Pressölen während des Destillationsbetriebes bestimmt, um den Punkt zu constatiren, bei welchem die Destillation des Paraffins ihren Anfang nimmt. Zu diesem Zweck lässt man, wenn man den Moment für gekommen erachtet, eine kleine Menge der aus den Blasen überdestillirten Flüssigkeit, wie dies auch schon oben für den Versuch im Kleinen beschrieben ist, auf eine, am besten mit Eis gut gekühlte Glas- oder Metallplatte, oder auch auf einen vorher einige Zeit in kaltes Wasser eingetauchten Ziegelstein tropfen und beobachtet, ob die Masse beim Herablaufen zum mindesten gallertartig erstarrt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird das Destillat, von jetzt ab Paraffinmasse, in einen anderen Behälter abgeleitet.

Die Prüfung der Oele auf ihre Erstarrungstemperatur kann aus verschiedenen Gründen wünschenswerth sein. Im Betriebe z. B. ist es von Vortheil, die Ablauföle, welche bei der zweiten bis vierten Krystallisation des Paraffins fallen, durch Abkühlen darauf zu prüfen, ob das Paraffin genügend aus denselben ausgeschieden ist. Sie sollen nicht über — 5° erstarren. Ebenso stellt man an diejenigen schweren Oele, welche als feinere Maschinenschmieröle abgesetzt werden, die Anforderung, dass sie nicht über 0° fest werden. Die Probe wird einfach in der Weise angestellt, dass man in ein dünnwandiges Reagenzglas eine etwa 7 cm hohe Schicht des Oeles giesst, ein Thermometer einsenkt, oben lose verstopft, das Ganze in eine Mischung von Eis und Kochsalz einsetzt und die Temperatur beobachtet, bei welcher das Festwerden erfolgt.

Bestimmung des Kreosots. Diese geschieht 1) sowohl im Rohöl, um die ungefähre Menge des zum Reinigen nöthigen Aetznatrons zu ermitteln, als auch 2) in den raffinirten Oelen, um sich von der genügenden Reinigung derselben zu überzeugen. In beiden Fällen wird nach der gleichen Methode gearbeitet. Der Kreosotgehalt des Rohöls ist sehr schwankend. In extremen Fällen bewegt er sich zwischen 2 und 20 Proc., bei gewöhnlichen Oelen zwischen 5 und 6 Proc. Wenn er über 10 Proc. steigt, so wird das betreffende Oel einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und werden dabei nur die zuerst überdestillirenden Theile, die kreosotarm sind, aufgefangen. Während der Destillation werden dann Kreosotbestimmungen ausgeführt, um den Punkt zu ermitteln, bei welchem der Kreosotgehalt zu hoch (über 10 Proc.) steigt.

Bei der Bestimmung des Kreosotgehaltes nach Volumprocenten wird ein bestimmtes Volumen des kreosothaltigen Oeles mit Natronlauge geschüttelt und die Volumenverminderung bestimmt, welche das Oel in Folge der Abgabe des Kreosots erleidet. Da sich Kreosotnatrium und Natronlauge nicht mit einander vermischen, ersteres vielmehr in Form einer dunklen Schicht in der Mitte zwischen Oel und Aetznatron sich ansammelt, kann man auch das Volumen dieses Kreosot-

natriums ablesen, und da es ungefähr zu gleichen Volumtheilen aus Kreosot und aus Natron besteht, daraus den Kreosotgehalt berechnen. Je nach der Menge des Oels, das man zur Untersuchung verwenden will, werden graduirte Cylinder von 100 bis zu 1000 ccm Inhalt zu dem Versuch genommen. Man füllt z. B. in einen Cylinder von 1000 ccm 800 ccm Rohöl und 200 ccm Natronlauge vom specif. Gew. 1,36 (1,35 bis 1,40), schüttelt gut durch und lässt die drei Schichten sich scheiden. Die von der Oelschicht verschwundenen Cubikcentimeter dividirt durch 8 zeigen direct die Volumprocente Kreosot an, die in dem Rohöl enthalten sind. Oder aber, man bringt, wenn nur wenig Oel zur Prüfung vorhanden ist, 50 ccm Oel mit 10 ccm Natronlauge in einen graduirten Cylinder von 100 ccm Inhalt, schüttelt gut durch und lässt die Stoffe sich scheiden, das Volumen der Mittelschicht (Kreosotnatrium), in Cubikcentimetern ausgedrückt, giebt dann, da nur 50 ccm Oel angewandt wurden, direct die Volumprocente des Kreosots an. Für den Fall, dass die Trennung der Schichten nicht genügend eintreten will, kann durch vorübergehendes Erwärmen (Einstellen in warmes Wasser) nachgeholfen werden. Da, wie sich Ref. überzeugt hat, die verschiedenen Kreosotnatriumschichten nicht immer zu gleichen Theilen aus Kreosot und Natron bestehen, empfiehlt sich jedenfalls die erstere der beiden Bestimmungsmethoden (Ablesen der Volumverminderung des Oeles) unter allen Umständen als die sicherere.

Soll der Kreosotgehalt nach Gewichtsprocenten ermittelt werden, so muss man vor und nach dem Schütteln mit Natronlauge das specifische Gewicht des Oeles nach der unten zu beschreibenden Methode bestimmen. Durch Multiplication der Anzahl der angewendeten Cubikcentimeter mit dem specifischen Gewicht erhält man das absolute Gewicht des angewendeten Oeles in Grammen, während die Multiplication der nach dem Schütteln restirenden Cubikcentimeter des Oeles mit dessen specifischem Gewicht das absolute Gewicht ergiebt. Die Differenz der beiden Oelgewichte giebt das Gewicht des Kreosots in Grammen, die sich dann leicht in Procente umrechnen lassen. Ist z. B. das specifische Gewicht des Rohöls 0,859, dessen angewandtes Volumen 800 ccm, das specifische Gewicht des Oeles nach dem Schütteln mit Aetznatron 0,854, sein Volumen noch 750 ccm, so erhält man die Gewichtsprocente Kreosot nach der Formel:

$$\frac{(800 \times 0{,}859) - (750 \times 0{,}854)}{(800 \times 0{,}859)} \cdot 100 = 6{,}7.$$

Bestimmung des specifischen Gewichts der Oele. Diese wird im Destillationsbetriebe zur Beurtheilung der übergehenden Fractionen und zur Leitung des Betriebes fortwährend ausgeführt und liefert beim Verkauf der Oele dem Abnehmer die für ihn wichtigsten Anhaltspunkte. Bei der Destillation des Rohöls werden die übergehenden Producte gewöhnlich in drei Theile — leichtere Oele (bis zum specif.

Gew. 0,850), Rothöl (Green-oil: bis zur Erstarrung des Destillates) und Rohparaffin — getrennt aufgesammelt; es muss hierbei selbstverständlich durch Bestimmung des specifischen Gewichts der übergehenden Theile der Punkt festgestellt werden, wo die erste Fraction beendigt ist und die zweite beginnt. Das leichte Oel, von dieser ersten Destillation des Rohöls herrührend, wird nun einer weiteren Rectification unterworfen, wobei dann gewöhnlich wieder in drei Fractionen — Benzin oder Photogen (specif. Gew. 0,760 bis 0,800), Solaröl (specif. Gew. 0,810 bis 0,830) und Gelböl (specif. Gew. 0,840 bis 0,860) — geschieden wird.

Als Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralöle bedient man sich fast ausschliesslich der Aräometer und zwar besonderer Oelspindeln von derjenigen Construction, wie sie vom „Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." festgesetzt worden ist[1]). Der ganze Satz enthält neben dem Glascylinder zur Aufnahme des zu prüfenden Oels drei Spindeln für die specifischen Gewichtsintervalle 0,700 bis 0,800; 0,800 bis 0,900; 0,900 bis 1,000, wobei jedoch die Decimalstellen als ganze Zahlen figuriren, so dass sich specifische Gewichtsgrade ergeben von 700 bis 800, 800 bis 900 und 900 bis 1000. In diesen Graden sind die Angaben dieses Fabrikationszweiges gewöhnlich gemacht. Die Spindeln enthalten zugleich kleine Thermometer, auf welchen die Normaltemperatur, d. i. 14° R., besonders angezeichnet ist. Für jeden Temperaturgrad über bezw. unter der Normaltemperatur muss ein specifischer Gewichtsgrad zugezählt resp. in Abzug gebracht werden, um das wirkliche specifische Gewicht zu erhalten. Im Uebrigen ist die Handhabung dieser Apparate ganz die gleiche, wie bei jeder aräometrischen Probe. Auch die Vorrichtungen, welche am Ende der Kühlschlangen angebracht sind, um eine continuirliche Beobachtung des specifischen Gewichtes der ablaufenden Oele zu ermöglichen, schliessen sich in ihrer Einrichtung den bekannten Apparaten der Branntweinbrennereien, der Schwefelsäurefabriken u. s. w. an oder sind noch einfacher construirt.

Kohlenrückstände (Beinschwarz oder Schwärze mit Paraffin imprägnirt). Die Prüfung derselben auf ihren Paraffingehalt geschieht nach der weiter unten (unter „Ozokerit") genauer beschriebenen Methode.

Erzeugniss. Paraffin. *Aeussere Merkmale* (deren sich der Praktiker bei Beurtheilung eines Paraffins bedient). Diese bestehen in der vollständig weissen Farbe, einem hellen Klange beim Anschlagen, völlig trockenem Anfühlen, gleichmässig durchscheinender Beschaffenheit, krystallinischer Structur, Geruchlosigkeit des Materials.

Schmelzpunkt. Das Paraffin wird sowohl im Betriebe während der verschiedenen Raffinationsstadien, als auch vor Allem als fertige Waare auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Innerhalb gewisser Grenzen

[1]) Zu beziehen von Ferdinand Dehne, Halle a. S.

hat es der Fabrikant in der Hand, Paraffinsorten von beliebigen Schmelzpunkten zu erzeugen und es werden in der That von den deutschen Fabriken zur Zeit Paraffine, die bei gewöhnlicher Temperatur Talgconsistenz zeigen, bis zu solchen vom Schmelzpunkt 61° C., in den Handel gebracht. Je höher der Schmelzpunkt, desto werthvoller ist das Material (per 50 kg wird für jeden Grad höheren Schmelzpunkt $^1/_2$ bis 1 Mark mehr bezahlt). Da demnach für den ganzen Paraffinhandel der Schmelzpunkt der Waare von allergrösster Bedeutung ist, und da sich in Folge der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden sehr häufig Differenzen zeigten, hat der „Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S." eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes (eigentlich Erstarrungspunkt) festgesetzt, die im Paraffinhandel der dortigen Gegend für die Geschäfte maassgebend ist.

Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes) des Paraffins nach der Methode des Vereins für Mineralöl-Industrie. Die Methode beruht auf der Beobachtung des Temperaturgrades, bei welchem ein geschmolzener Paraffintropfen zu erstarren beginnt. In Folgendem ist die officielle Vorschrift dem Wortlaute nach wiedergegeben:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer von der durch den Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz vom Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz- resp. Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen" [1]).

Die Methode erfordert, wenn sie genaue Resultate ergeben soll, eine ganz minutiöse Durchführung. Schon wenn z. B. das Wasser von Anfang an etwas höher als nach Vorschrift erhitzt wird, erhält man ein abweichendes Resultat. Der Tropfen geschmolzenen Paraffins breitet sich in Folge dünner Consistenz viel weiter aus und der Schmelzpunkt wird niedriger. Je weniger dagegen das Wasser über den Schmelzpunkt des Paraffins erhitzt wird, desto mehr wölbt sich der Tropfen über dem Wasserniveau und desto höher fällt der Schmelzpunkt aus. Auch erhält

[1]) Vom „Verein für Mineralöl-Industrie" geprüfte Thermometer sind zu beziehen von Ferd. Dehne zu Halle a. S. Die Temperaturgrade gehen von — 20 bis 100° C.

man wegen stärkerer Luftkühlung einen höheren Schmelzpunkt, wenn das Bechergläschen bis an den Rand mit Wasser gefüllt, als wenn es beispielsweise nur halb angefüllt ist. Auch die Zimmertemperatur ist von Einfluss; nach einem Privatübereinkommen werden die Bestimmungen wo möglich in Räumen von $17^1/_2{}^0$ C. ausgeführt. Insbesondere aber muss die Probe vor jedem kalten Luftzuge sorgfältig geschützt werden, darf z. B. in der Winterzeit einem kalten Fenster nicht zu nahe stehen. Es empfiehlt sich sehr, das Bechergläschen mit dem Paraffintropfen in einem mit Thürchen versehenen Glaskasten aufzustellen, durch dessen Holzdeckel das Thermometer, mittelst eines Korkes oder eines besonderen Gestelles befestigt, in das Bechergläschen eintaucht. Der Kasten hat eine Höhe von etwa 20 cm, eine Breite und Tiefe von je 10 cm und wird derart in einiger Entfernung von dem Fenster aufgestellt, dass sich für das Auge des Beobachters das Licht auf der Oberfläche des Tropfens spiegelt. Hierbei lässt sich am genauesten der Punkt erkennen, bei welchem eine irisirende Haut mit krystallinischer Erstarrung auf dem Tropfen sich zu bilden beginnt. Uebrigens fallen trotz aller Sorgfalt die Resultate nach dieser Methode immer etwas höher aus, als die in chemischen Laboratorien meist üblichen und jedenfalls auch richtigeren Schmelzpunktsbestimmungen in Capillarröhrchen. Endlich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei Paraffinen, die aus sehr niedrig schmelzenden und sehr hoch schmelzenden, also sehr weichen und sehr harten Massen gemischt sind, dadurch leicht eine Täuschung in der Bestimmung des Schmelzpunktes entsteht, dass sich an der Oberfläche eine feste Haut bildet, die, weil sie amorph und durchsichtig ist, unter Umständen kaum gesehen werden kann. Hat man es mit solchen Paraffinen zu thun, so muss man durch Berührung und Bewegung des Tropfens mittelst eines feinen Platindrahtes die gebildete Haut durch die Faltenbildung wahrzunehmen suchen. — Ebenso wichtig für die Erlangung des richtigen Schmelzpunktes einer Paraffinmasse ist übrigens die Art und Weise der Probenahme. Da die Paraffinplatten, -kerzen u. s. w. selbstverständlich von der Oberfläche her erstarren, sammeln sich während des Erstarrens im Inneren immer, nach Art einer Mutterlauge, leichter schmelzbare Massen an, die dann bei noch weiterer Abkühlung zwar ebenfalls fest werden, sich aber mit dem vorher Erstarrten nicht mehr mischen. Daher kommt es, dass, wenn die Schmelzprobe aus dem Inneren einer Paraffinmasse entnommen wird, der Schmelzpunkt immer niedriger ausfällt, als mit Paraffin von der Aussenseite. Je dicker das betreffende Stück Paraffin ist, desto verschiedener sind die Schmelzpunkte der inneren und äusseren Theile. Man muss deshalb immer dafür sorgen, bei der Entnahme der Probe entsprechende Mengen innerer und äusserer Theile zu mischen. — Ein besonderer Missstand bei Bestimmung des Schmelzpunktes von Paraffinkerzen mit Stearingehalt tritt dadurch ein, dass das Paraffinauge kurz vor Eintritt des Erstarrungspunktes anfängt nach verschiedenen Richtungen auszulaufen.

ss für genauere Bestimmungen hierbei häufig andere Methoden
ellung des Schmelzpunktes zu Hülfe nehmen.

mung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunkt) des
ch englischer Methode. In England und theilweise
Deutschland wird der Schmelzpunkt des Paraffins nach
e bestimmt. Auf den Boden eines Glaskölbchens von
t bringt man so viel Paraffin, dass es in geschmolze-
ntauchen des länglichen Quecksilbergefässes eines
ht. In dem Halse des Kölbchens ist das Ther-
mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt,
g beliebig höher oder niedriger gestellt werden
sichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des
nt das Thermometer ein. Nachdem letzteres sich
und wieder so weit nach oben verschoben ist, dass das
silbergefäss über dem Paraffinniveau steht, wird das Kölbchen der-
art gegen das Licht zu aufgestellt, dass eine Spiegelung auf dem Queck-
silbergefäss zu bemerken ist. So lange das Paraffin flüssig ist, bleibt
die Spiegelung vollständig klar, wie bei Wasser; sobald aber durch die
eingetretene Abkühlung das Paraffin erstarrt, tritt deutliches Erblinden
ein. In diesem Moment wird die Temperatur am Thermometer abgelesen.
Daran, dass der am Thermometergefäss immer anhängende Tropfen
jedesmal zuerst erstarrt, hat man ein Mittel, den ungefähren Zeitpunkt
des Erblindens schon vorher kennen zu lernen, um dann schärfer beob-
achten zu können. Die Methode hat den grossen Vorzug, dass leichter
eine Durchschnittsprobe auszuführen ist, sowie dass eine Controlbestim-
mung durch schwaches Wiedererwärmen des Quecksilbergefässes, Auf-
stellen und Beobachten in der gleichen Weise wie beim ersten Versuch
sehr rasch und leicht ausgeführt werden kann. Weniger zu empfehlen
ist die Abänderung der letzteren Methode dahin, dass man nur das Ther-
mometer erwärmt, das heisse Quecksilbergefäss an das zu untersuchende
Paraffin andrückt, um auf diese Weise den geschmolzenen Paraffinüber-
zug zu erhalten, worauf in der gleichen Weise die Erstarrung des Pa-
raffins durch Erblinden beobachtet wird. Insbesondere fällt dabei der
Vorzug einer richtigeren Durchschnittsprobe vollständig fort.

Die beiden beschriebenen Methoden geben nicht den eigentlichen Schmelzpunkt, vielmehr den Erstarrungspunkt des geschmolzenen Paraffins an. Beide sind aber nicht identisch, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Paraffin Nr. 1 . . .	52,5° C.	51,2° C.
„ Nr. 2 . . .	74,3° C.	71,2° C.
„ Nr. 3 . . .	64,0° C.	62,8° C.
Ceresin, gelb . . .	78,2° C.	76,6° C.
Ceresin, weiss . . .	74,0° C.	71,5° C.
Hammeltalg, frischer .	46,0° C.	36,0° C.
Rindstalg, frischer . .	43,0° C.	33,0° C.

Die Paraffinproducenten arbeiten sonach, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Paraffin um so theurer bezahlt wird, je höher sein Schmelzpunkt liegt, zu ihren Ungunsten, wenn sie den Erstarrungspunkt als Norm nehmen und es dürfte sich für sie auch eine wirkliche Schmelzpunktbestimmung (S. 260) viel mehr empfehlen.

Oele. Die Prüfung derselben geschieht hauptsächlich im Fabrikbetriebe, also gelegentlich ihrer Gewinnung, und bezieht sich zunächst auf specifisches Gewicht, worüber die genaueren Angaben schon weiter oben (S. 251) gemacht sind. Will man das Solaröl auf Feuergefährlichkeit untersuchen, so geschieht es nach den unter „Petroleum" beschriebenen Methoden. Bei der Prüfung der Oele auf genügende Reinigung lassen sich Reste von Brandharz u. s. w. durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, wobei das Oel sich eventuell dunkel färbt, Kreosot durch Ausschütteln mit Wasser und Versetzen des wässerigen Auszuges mit Eisenoxydlösung — ein auch nur minimaler Kreosotgehalt bedingt eine dunkle Färbung —, saure und basische Substanzen mittelst Lackmuspapier nachweisen.

Erstarrungspunkt. An diejenigen schweren Oele, welche als Maschinenöle, also als Schmieröle [1]), abgesetzt werden, wird die Anforderung gestellt, dass sie nicht über 0^0 erstarren. Man führt die Probe in der S. 311 beschriebenen Weise aus. Im Uebrigen erfolgt der Verkauf der verschiedenen noch nicht näher bezeichneten schweren Oele (Gelböl, Gasöl etc.) fast nur nach specifischem Gewicht und nach dem Aussehen.

Grude (der Koksrückstand aus den Schwelretorten). Diese wird, da man sie neuerdings als Brennmaterial verwendet, von Zeit zu Zeit auf ihren Aschengehalt nach gewöhnlicher Methode geprüft. Jedenfalls darf sie nur ganz geringe Mengen in Wasser löslicher Salze enthalten. Ausserdem untersucht man höchstens noch, ob sie beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem eisernen Löffel an freier Luft keinen theerigen Geruch und keine Dämpfe mehr liefert, ob sie also vollkommen verkokt ist, weil sonst ihre Verwendung in den Grudeöfen Belästigungen zur Folge haben würde.

2) Ozokerit und Ceresin.

Uebersicht. Die Fabrikation des Ceresins und der verschiedenen Ceresinpräparate aus galizischem Ozokerit oder Erdwachs ist ein im Einzelnen noch nicht allgemein bekannter und, sofern die betreffenden Methoden und Apparate nicht der ungleich ausgebildeteren Paraffin-

[1]) S. das Capitel „Schmiermaterialien" (S. 310).

und Mineralölindustrie entlehnt sind, bezüglich seiner Technik noch der Vervollkommnung fähiger Industriezweig. Auch die Controle im Betrieb der Ceresinfabriken ist eine noch unvollkommene, kann auch zur Zeit noch eine einfache sein, denn das Material kommt dem Fabrikanten in den wenigen Metamorphosen, die es durchzumachen hat, kaum ausser Augen und endlich sind die Operationen, welche ausgeführt werden, um das von Natur gefärbte Material in ungefärbten, „gebleichten" Zustand überzuführen, in chemischer Beziehung so einfach, dass es besonderer wissenschaftlicher Methoden, um den richtigen Verlauf derselben zu überwachen, nicht bedarf.

Der Rohstoff, Ozokerit, wird von Zeit zu Zeit, die Erzeugnisse, die verschiedenen Sorten von Ceresin, werden regelmässig auf ihren Schmelzpunkt geprüft; im Betrieb sind nebst mehreren äusseren, an dem in Verarbeitung begriffenen Wachs auftretenden Merkmalen nur noch die Beobachtungen mit dem Thermometer von Bedeutung. Nur in einigen Etablissements prüft man in neuester Zeit die verschiedenen, im Handel vorkommenden Entfärbungspulver auf ihre entfärbende Wirkung, die Kohlungsrückstände auf ihre genügende Erschöpfung an Ceresin, die rauchende Schwefelsäure auf ihre Stärke und Reinheit, das Aetznatron auf seinen Gehalt.

Rohstoff. Ozokerit (Erdwachs). Die Prüfung desselben erstreckt sich auf Schmelzpunkt, Reinheit und Ausbeute.

Schmelzpunkt. Dieser wird nach den weiter unten bei der Prüfung des Ceresins angegebenen Methoden bestimmt. Die in Galizien geförderten handelsüblichen Waaren schwanken im Schmelzpunkt zwischen 50 und 80° C., doch sind die in der Mitte liegenden, also etwa zwischen 60 und 70° schmelzenden Sorten die beliebtesten. Die niedriger schmelzenden (bekanntlich giebt es Ozokerit, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Talgconsistenz zeigt) geben ein zu weiches Ceresin, die sehr hoch schmelzenden dagegen mischen sich in der Fabrikation schwer mit der Schwefelsäure, lassen sich also nur schlecht verarbeiten.

Reinheit. Zur Beurtheilung dieser bieten schon Farbe und Structur gewisse Anhaltspunkte; die reinsten Sorten sind hell und haben eine strahlige, fast krystallinisch erscheinende Structur. Der Geruch darf nicht empyreumatisch asphaltartig sein. Verunreinigt ist das Material hauptsächlich durch Wasser, Rückstände aus den Petroleumraffinerien, durch das sogenannte Bollankawachs (ein unangenehm riechendes, bei Drohobicz vorkommendes Erdwachs von sehr geringer Qualität), auch durch erdige wie durch asphaltartige Beimischungen, welch letztere sich durch Ueberhitzung des Wachses beim Ausschmelzen bilden und den Reinigungsprocess nicht unerheblich erschweren.

Die Nachweisung und Bestimmung des Wassers geschieht nur annähernd und wird durch Erwärmen einer mindestens 20 g betra-

genden Probe des Ozokerits bis auf 120° C. in einer kleinen Retorte mit gut gekühlter Vorlage ausgeführt. Die Vorlage wird vor- und nachher gewogen und ergiebt so den ungefähren Wassergehalt (meist ist dem Wasser etwas Oel beigemischt).

Rückstände von der Petroleumverarbeitung, auch andere weiche und ölhaltige Abfälle, welche dem Ozokerit aus betrügerischer Absicht nicht selten zugesetzt werden, lassen sich, sofern sie in erheblicheren Mengen vorhanden sind, zugleich mit dem Wasser (in der kleinen Retorte mit Vorlage) erkennen; nur wird dabei auf 150° erwärmt. Wasser und Oel destilliren über und werden gewogen. Man muss sich übrigens hüten, aus dem Auftreten geringer Mengen von Oel bei diesem Versuch auf die Anwesenheit einer absichtlichen Beimischung zu schliessen, da sehr viele Ozokeritsorten beim Erwärmen auf 150° mit den Wasserdämpfen geringe Mengen von Oel abgeben. Als Norm für reine und gute Ozokeritsorten gilt nur, dass die Gesammtmenge von Wasser und Oel 5 Proc. des Ozokeritgewichtes nicht übersteigen darf.

Das Bollankawachs lässt sich nur durch den Geruch, sowie durch Aussehen und Consistenz erkennen; chemische Methoden für seine Nachweisung existiren noch nicht, was in der grossen Aehnlichkeit des Materials mit dem Ozokerit seinen Grund hat.

Erdige Theile kommen in dem Ozokerit vor in Folge nicht sorgfältiger Arbeit beim Ausschmelzen des Materials, werden jedoch auch in betrügerischer Absicht zugesetzt. Ihre Nachweisung geschieht durch Auflösen von 5 bis 10 g Erdwachs in dem drei- bis vierfachen seines Gewichts an Petroleumbenzin oder auch gewöhnlichem Petroleum unter schwachem Erwärmen. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Petroleumbenzin aus, trocknet und wägt den erdigen Rückstand.

Durch Ueberhitzen verbrannte, asphaltartige Beimischungen, die durch unvorsichtiges Ausschmelzen des Wachses sich bilden, lassen sich schon an der dunklen Farbe des Materials, besser noch an der dunklen Färbung einer in Petroleumbenzin gelösten Probe erkennen. Stark verbrannte Wachstheile sind überhaupt unlöslich in jener Flüssigkeit und geben sich durch einen kohligen Rückstand zu erkennen.

Ausbeute. In England, wo der Ozokerit zur Zeit nicht gebleicht, sondern auf Paraffin und Oel abdestillirt wird, prüft man das Material von Zeit zu Zeit durch eine Destillationsprobe im Kleinen. Dr. Hasswell bedient sich dazu einer kupfernen Retorte von etwa 1 Liter Inhalt, deren Helm luftdicht aufzuschrauben ist, und durch welchen ein kupfernes Rohr auf $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären gespannten Wasserdampf in den oberen Theil der Retorte führt. Letztere wird mit einer gewogenen Menge Ozokerit bis auf etwa $^2/_3$ angefüllt und auf Kohlen- oder Gasfeuer erhitzt. Der Helm communicirt mit einer guten Kühlvorrichtung, worin

sich die Paraffin-, Oel- und Wasserdämpfe vollständig verdichten. Man muss auf diese Weise aus guten Ozokeritsorten 95 Proc. eines butterartigen Destillats erhalten, welches bei weiterer Rectification circa 60 Proc. Paraffin und 35 Proc. Oel liefern soll. H. Schwarz führt die Destillation des Ozokerits im Vacuum aus.

Schwärze. Die zum letzten Entfärben, dem sogenannten „Kohlen" des Wachses, verwandten Pulver, zur Zeit statt des früher üblichen Beinschwarzes fast ausschliesslich die „Schwärze" der Blutlaugensalzfabriken, werden bei Neuankäufen und auch von Zeit zu Zeit während des regelmässigen Betriebes auf Wassergehalt und entfärbende Wirkung geprüft. Die Methoden sind die gleichen, wie sie schon unter dem Artikel „Paraffin und Mineralöle" (S. 245 ff.) beschrieben wurden. Auch die Bestimmung des Kohlenstoffs u. s. w. kann nach den gleichen Methoden, wie dort beschrieben, geschehen.

Rauchende Schwefelsäure und **Aetznatron** werden nach den üblichen Methoden geprüft. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass die Schwefelsäure sehr viel Anhydrit enthält, man verlangt deshalb vor Allem, dass sie stark an der Luft rauche. Dass man der englischen, also nicht rauchenden Schwefelsäure die letztere Eigenschaft vermittelst wasserfreien Natriumsulfats ertheilen kann, ist eine bekannte Thatsache. Die Anwesenheit von Natriumsulfat, überhaupt von gelösten Salzen lässt sich jedoch leicht durch Verdampfen der Säure in einem Platintiegel oder in einer Platinschale constatiren; es darf dabei kein nennenswerther Rückstand hinterbleiben.

Betrieb. Im Betriebe spielen die Beobachtungen mit dem Thermometer eine sehr wichtige Rolle. Sowohl während des „Säuerns" (Behandlung mit rauchender Schwefelsäure), als auch während des eventuellen „Laugens" (Behandlung mit Natronlauge) und des „Kohlens" (Behandlung mit Blutlaugensalzschwärze oder Beinschwarz) werden ganz bestimmte Temperaturen eingehalten. Allgemein Gültiges lässt sich jedoch hierüber nicht anführen, denn fast jede Fabrik hat ihr besonderes Verfahren.

Erzeugniss. Ceresin. *Uebersicht.* Die Prüfung desselben geschieht theils bloss nach äusseren Merkmalen — die hauptsächlichsten Anforderungen sind je nach der Sorte gelbe bis weisse Farbe, wachsartige Consistenz mit muscheligem Bruch und Geruchlosigkeit —, theils durch den Schmelzpunkt. Der letztere schwankt nach der Beschaffenheit des angewandten Rohmaterials zwischen sehr weiten Grenzen. Es giebt Ozokeritpräparate (Mineralfett, Mineraltalg), die wenig über gewöhnlicher Temperatur schmelzen, aber auch solche, deren Schmelzpunkt über 80° liegt. Die gesuchtesten Sorten sind wegen der

Verwendungen, die das Ceresin findet, jedenfalls diejenigen, deren Schmelzpunkt ungefähr mit dem des Bienenwachses übereinstimmt, die also bei 60 bis 65° schmelzen.

Schmelzpunktbestimmungen. Diese werden meistens nach der sehr einfachen, für die Zwecke des Ceresingeschäftes genügend scharfen Methode von Pohl ausgeführt. In dem etwa 20 bis 25 cm langen, 1,5 bis 2 cm weiten Glasrohr *a* (Fig. 86) ist das Thermometer *b* mittelst eines mit Luftrinne versehenen Korkes so befestigt, dass sich das Quecksilbergefäss fast ganz im untersten Theile des Glasrohres befindet. An dem Quecksilbergefässe wird durch Eintauchen in das geschmolzene Material ein kleines Quantum Ceresin befestigt. Das

Fig. 86.

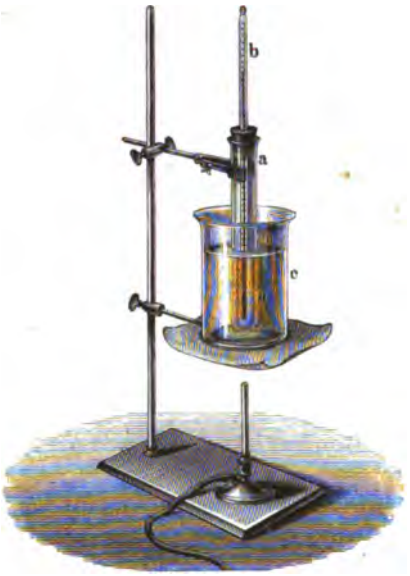


Fig. 87.

Ganze wird dann in das mit Wasser gefüllte Becherglas *c* eingesetzt und letzteres allmälig erwärmt. In dem Moment, in welchem das so in einem mit warmem Wasser geheizten Luftbad befindliche Ceresin an dem Thermometer schmilzt und von dem Quecksilbergefäss abtropft, wird der Schmelzpunkt abgelesen. Die andere, etwas genauere Methode von Kletzinsky, deren man sich in der Ceresinindustrie ebenfalls bedient, besteht in dem Anschmelzen eines etwa linsengrossen Stückchens Ceresin an die tiefste Stelle eines in einem sehr scharfen Winkel nach unten gebogenen Glasstabes *a* (Fig. 87), welcher in ein Becherglas direct in Wasser eingehängt wird. Neben diesem Glasstab wird ein Thermometer *b* so aufgestellt, dass das Quecksilbergefäss unmittelbar neben das angeschmolzene Ceresinstückchen zu stehen kommt.

Man erwärmt das Wasser allmälig und beobachtet an dem Thermometer den Temperaturgrad, bei welchem sich das schmelzende Ceresinstückchen von dem Glasstabe loslöst und nach oben schwimmt. Selbstverständlich können auch hier die beim Paraffin und a. a. O. beschriebenen Methoden der Schmelzpunktbestimmung angewendet werden.

Verfälschungen. Ebenso wie man das Ceresin in bedeutenden Massen theuereren Materialien, insbesondere dem Bienenwachs, zusetzt, wird es selbst wieder in grossartigem Maassstab durch Zusatz anderer Materialien verfälscht. Seltener geschieht dies durch Beimischung von Bienenwachs oder Carnaubawachs, es sei denn, dass man ihm, damit es den Geruch des Bienenwachses annimmt, etwas des letzteren (manchmal auch eine geringe Quantität Honig) zusetzt. Während die Nachweisung des Paraffins auf hinreichend einfachem Wege nicht möglich ist, gelingt es leicht, wachs- und fettartige Körper durch Verseifung und Ausscheidung der Fettsäuren aus der wässerigen Seifenlösung vermittelst Salzsäure oder Schwefelsäure zu erkennen. Fichtenharz und andere billige Harze werden dem Ceresin in neuerer Zeit in grossem Maassstab als Verfälschungsmittel zugesetzt, ja der Ceresinhändler verlangt von dem Producenten vielfach ein Ceresin mit Harzgehalt, selbstverständlich unter entsprechender Preisreduction.

Die Nachweisung des Harzes bietet keinerlei Schwierigkeiten. Es geschieht nach Versuchen des Ref. am einfachsten durch Kochen eines etwa erbsengrossen Stückchens Ceresin mit 1 bis 2 ccm concentrirter Natronlauge, welche mit dem Zehnfachen destillirten Wassers verdünnt ist. Nachdem das Ceresin sich oben abgeschieden hat und erstarrt ist, giesst man die wässerige Lösung ab und säuert mit Salzsäure an. Gelöste Harzsäure scheidet sich als Niederschlag aus.

Zur quantitativen Bestimmung werden circa 2 g des zu untersuchenden Ceresins in einer kleinen Porcellanschale abgewogen, mit 5 g alkoholischer Natronlauge (25 Proc. NaOH-Gehalt) übergossen und unter Umrühren gekocht. Die gekochte Flüssigkeit übergiesst man mit circa dem zwanzigfachen Volum Wasser und kocht dann weiter, bis der meiste Alkohol verjagt ist. Letzteres ist nothwendig, weil sonst etwas Ceresin gelöst bleiben könnte. Nach Erkalten des Ganzen wird die wässerige Flüssigkeit von dem erstarrten Ceresinkuchen abgegossen und letzterer mit Wasser so oft unter jedesmaligem Kochen und Wiedererstarren gewaschen, bis alles Lösliche entfernt ist. Man prüft auf noch vorhandene Seife durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure; so lange noch alkalische Seifen ausgewaschen werden, entsteht auch noch eine Trübung. Der Rest wird in der Schale bis zur vollständigen Verjagung des Wassers auf 100 bis 110° erwärmt und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem zugesetzten Harz. Es ist bei dieser Probe ein grosser Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, da die gebildete Harzseife in demselben fast völlig unlöslich ist, bei überschüssigem Alkali demnach

beim Ceresin zurückbleibt. Nur durch oftmaliges Auswaschen mit Wasser lässt sich dann die so ausgeschiedene Seife von dem Ceresin trennen.

Kohlungsrückstände. Sowohl die Filtrationsrückstände, als auch die in grossen Massen resultirenden Pressrückstände aus Warmpressen und die Presskuchen aus Filterpressen enthalten immer noch sehr beträchtliche Mengen (bis zu 33 Proc.) Ceresin, weshalb sie in neuerer Zeit in gut eingerichteten Fabriken nachträglich noch ausgelaugt werden. Es empfiehlt sich, diese Rückstände von Zeit zu Zeit vor dem Auslaugen, insbesondere aber nachher, um sich von deren genügender Maceration zu überzeugen, auf das darin noch vorhandene Ceresin zu prüfen.

1. Die einfachste, jedoch nicht sehr genaue Methode besteht darin, dass man etwa 25 bis 50 g der gröblich zerkleinerten Rückstände in eine nach Art einer Bürette mit Glashahn eingerichtete Glasröhre von etwa 100 ccm Inhalt einfüllt und, bei unten geschlossenem Hahn, mit einem Lösungsmittel für Ceresin, am besten Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin, einige Stunden stehen lässt, dann die Flüssigkeit abzieht und durch neue ersetzt, so lange, wie noch Ceresin vorhanden ist. Nach Filtration der Flüssigkeit in einen gewogenen Glaskolben destillirt man die Lösungsflüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand im offenen Gefäss auf 110° und wägt. Die Filtration lässt sich in den meisten Fällen dadurch umgehen, dass man den unteren Theil der Extractionsröhre mit lose gezupfter Baumwolle anfüllt, welche dann als Filter dient.

2. Eine andere, genauere Methode besteht darin, dass man die zerkleinerten Rückstände in einer kleinen Kochflasche mit dem Fünf- bis Zehnfachen ihres Volumens Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin übergiesst, mit einem aufwärts-gerichteten Liebig'schen Kühler verbindet und eine halbe Stunde lang kocht. Die Lösung wird alsdann von den Rückständen durch ein Filter in eine gewogene Flasche gegossen und hier auf gewöhnliche Weise der Destillation unterworfen. Ein zweites und drittes Extract, auf dieselbe Weise wie das erste bereitet, wird ebenfalls destillirt, der Rückstand durch Destillation vollkommen vom Lösungsmittel befreit, bei 110° getrocknet und gewogen.

3) Petroleum.

Uebersicht. *Rohstoff.* Die Eigenartigkeit der Ueberführung des Rohpetroleums von dem Orte seiner Gewinnung in die Raffinerien lässt in dem wichtigsten Petroleumdistrict der Erde, in Nordamerika, eine fortgesetzte Prüfung des zur Raffination gelangenden Rohmaterials nicht in gleichem Maasse nothwendig erscheinen wie in anderen Fabrikationszweigen. Das Rohöl wird bekanntlich von den Quellenbesitzern

an eine Transportgesellschaft abgeliefert, von dieser durch Rohrleitungen zugleich mit dem Petroleum anderer Brunnenbesitzer nach Centralstationen geleitet, woselbst das Oel aus verschiedenen Gegenden in grossen Reservoirs vereinigt wird, und hier kann dann der Oelquellenbesitzer ein gleiches Quantum Rohöl wie das an die Transportgesellschaft abgegebene wieder in Empfang nehmen resp. direct an die Raffinerien verkaufen. So trifft die Verantwortung für die Beschaffenheit des Rohöls nicht den einzelnen Brunnenbesitzer, sondern die Gesammtheit der Oellieferanten und da durch diese Einrichtung des Transportes zugleich auch eine gewisse Gleichartigkeit des Materials bedingt ist, wird das Rohöl in Amerika fast ausschliesslich nach Quantität, nicht nach Qualität gehandelt. Ganz ähnlich wird auch mit dem Erdöl bei Baku verfahren, indem die Besitzer kleinerer Quellen ihr Rohöl durch die Leitungen der grossen Besitzer befördern lassen, wobei dann ebenfalls eine Durchmischung eintritt Immerhin legen hier, bei der Verschiedenartigkeit des Oeles, manche Besitzer doch einen Werth darauf, ihr eigenes Material wieder zu erhalten und dabei wird dann wenigstens das specifische Gewicht als Controlmittel benutzt. Auch in anderen Gegenden und ausserdem auch immer dann, wenn es sich um Erbohrung neuer Brunnen, um Erschliessung neuer Oelregionen handelt, wird eine Prüfung des Rohpetroleums auf seinen Werth ausgeführt. Diese Werthprüfung kann durch Bestimmung des specifischen Gewichts oder durch fractionirte Destillation nach Siedepunkt oder specifischem Gewicht der einzelnen Fractionen erfolgen. Nur ausnahmsweise werden auch Geruch und Farbe als Anhaltspunkte für die Beurtheilung benutzt.

Betrieb. Die Raffination des Rohöls besteht im Wesentlichen in einem Destillationsprocess, bei welchem die einzelnen Fractionen nach ihrem specifischen Gewicht geschieden werden. Die überdestillirenden Oele werden deshalb einer fortgesetzten Prüfung auf ihr specifisches Gewicht unterworfen; auch der Kochpunkt der siedenden Flüssigkeit wird als Anhaltspunkt für die Beurtheilung der überdestillirenden Theile benutzt. — Bei der Reinigung des Hauptproductes der Destillation, des Brennöls, mit Schwefelsäure und Aetznatron wird nur auf genügende Behandlung mit Schwefelsäure sowie vollständige Abstumpfung der Säure mit Natronlauge geprüft, und selbstverständlich werden auch die dabei verwendeten Chemikalien unter Controle gehalten.

Erzeugniss. Von den Producten, die bei der Raffination des Rohpetroleums erhalten werden, unterliegt vor Allem das Brennöl einer gründlichen Untersuchung. Diese erfolgt nicht allein Seitens des Producenten, sondern vor Allem auch Seitens der Händler und Consumenten. Die Prüfung besteht in der Untersuchung des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure, der Farbe, des Geruchs, des Säuregehalts und specifischen Gewichts des raffinirten Oels; häufig wird auch eine Destillationsprobe ausgeführt. Am wichtigsten aber ist die Prüfung des

Brennöls auf seine Feuergefährlichkeit, eine Probe, für deren Ausführung zahlreiche Methoden und Apparate in Vorschlag und auch schon zur Einführung gebracht worden sind. Seltener prüft man die Brennöle auf ihre Leuchtkraft und die Fähigkeit, im Docht emporzusteigen. Von sonstigen Producten unterliegen in neuerer Zeit besonders die zu Schmierzwecken in grösstem Maassstabe verwandten schweren Oele einer Prüfung auf specifisches Gewicht, Reinheit, Schmierfähigkeit u. s. w.

Rohstoff. Rohpetroleum. (Rohes Erdöl, Bergöl, Steinöl, Felsenöl, Naphta etc.) (s. a. „Betrieb").

Specifisches Gewicht (Gravity). Die Bestimmung geschieht ausschliesslich mittelst des Aräometers und zwar theils mit Beaumé-scala, theils mit der Scala der specifischen Gewichte auf Wasser als Einheit bezogen. Wohl gilt hierbei als Regel, dass die specifisch schwereren Oele die geringwerthigeren sind, doch lassen sich in dieser Beziehung nur die Oele eines Districtes mit einander vergleichen; die Oele gleichen specifischen Gewichts verschiedener Districte kommen in ihren Eigenschaften und in ihrem Werth, in ihrer Ausbeute an Brennöl, nicht mit einander überein. Während z. B. ein pennsylvanisches Oel vom specifischen Gewicht 0,855 schon geringwerthig ist und bei der Raffination nur wenig Brennöl liefert, gehört ein Oel des gleichen specifischen Gewichts zu den besten Sorten des kaukasischen Rohöls und giebt eine gute Brennölausbeute. Es folgt daraus, dass die Rohöle der verschiedenen Districte verschiedene chemische Zusammensetzung haben müssen, was auch in der That schon mehrfach durch chemische Analysen constatirt ist.

Doch auch die specifischen Gewichte der Oele eines und desselben Districtes schwanken innerhalb engerer Grenzen je nach örtlicher Lage und Tiefe der Brunnen. Allgemein gültige Regeln, nach welchen die Dichte mit der Tiefe der Oelquellen variirt, konnten zwar noch nicht aufgestellt werden, doch hat es sich bei den Bohrungen im Bradford-District sowohl, wie auch in Galizien ergeben, dass, abgesehen von den obersten, durch Oxydation theilweise verharzten Schichten die Oele mit zunehmender Tiefe dünnflüssiger werden.

Das specifische Gewicht der pennsylvanischen Oele schwankt in den äusseren Grenzen von 20 und 50° B. (0,936 u. 0,785), doch gehören extreme Fälle dieser Art zu den Seltenheiten. Das an die Raffinerien abgelieferte Rohöl variirte gewöhnlich von 40 bis 48° (0,829 bis 0,793); das Oel des Bradford-Districtes, überhaupt aller neueren Felder ist etwas schwerer. Das Rohöl von Canada, schwer und geringwerthiger als das pennsylvanische, zeigt 30 bis 43°, das von West-Virginien 26 bis 30°, selten 40°, noch schwerer ist das Oel der Oelregion von Kentucky-Tennessee. Das californische, mit dem Rohöl des Bradford-Districtes übereinkommend, soll 39 bis 41° zeigen. Die speci-

fischen Gewichte der bei Baku im Grossen gewonnenen Oele schwanken zwischen 0,850 und 0,885 (Balakhani: 0,855 bis 0,885, Sabuntschi 0,850 bis 0,880, Bibieybat: 0,855 bis 0,858). Doch zeigen sich an einzelnen Fundstätten noch weitere Grenzen, namentlich giebt es dunkle asphaltreiche Sorten mit über 0,95 specif. Gew. Auch die galizischen Rohöle zeigen je nach Lage der Quellen verschiedene Dichten. Strippelmann giebt die äusseren Grenzen des specifischen Gewichts der Bergöle von Ost-Galizien zu 18 bis 58° (0,948 bis 0,753), von West-Galizien 25 bis 55° (0,907 bis 0,764) an, während nach ihm die Dichte des ersteren sich meist zwischen 30 bis 40° (0,879 bis 0,829), die des letzteren zwischen 30 bis 45° (0,879 bis 0,807) bewegt. Das in Italien (Terra di Lavors) erbohrte Rohöl hat ein Gewicht von 14° B. Deutsches Petroleum von Hannover schwankt von 26 bis 36° (0,891 bis 0,849), geht aber auch bis 18° B. (0,948), vom Elsass 18 bis 33° (0,950 bis 0,864).

Fractionirte Destillation. Wenn es sich darum handelt, die Qualität des Petroleums einer neuen Fundstätte zu beurtheilen, so genügt eine Bestimmung des specifischen Gewichts nicht. Denn da alle Erdöle Gemische sehr vieler und verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe sind, deren relative Mengen in den einzelnen Sorten ungemein verschieden zu sein scheinen und an keine Gesetzmässigkeiten gebunden sind, so kann unter Umständen ein specifisch schwereres Oel in der Raffinerie bessere Resultate ergeben, als ein specifisch leichteres. Nach den bisherigen Erfahrungen wird dem in der Regel allerdings nicht so sein, denn im Allgemeinen sind die specifisch schwereren Oelsorten auch die geringwerthigeren; sichere Anhaltspunkte jedoch für die Brennölausbeute liefern nur die Destillationsversuche.

Handelt es sich bloss um eine mehr oberflächliche Beurtheilung einer neuen Erdölsorte, oder um eine vergleichsweise Untersuchung von Oelen bekannter Fundstätten, so genügt es, eine Destillation unter Bestimmung der Einzelfractionen nach ihrem Volumen oder Gewicht auszuführen. Soll dagegen eine neue Erdölsorte auf Qualität und Quantität der daraus zu erhaltenden Mengen an leichten Oelen, Brennöl, Schmierölen etc. geprüft werden, so muss eine Destillation in grösserem Maassstabe durchgeführt werden, wobei die Einzelfractionen in solchen Mengen entstehen, dass sie auf ihre Eigenschaften untersucht werden können.

Die Destillation nach dem Siedepunkt der Fractionen. Hier muss vorausgeschickt werden, dass die Bestandtheile des Rohöls sich in die drei Hauptfractionen: leichte Essenzen, welche unter 150° überdestilliren, Normalbrennöl, welches zwischen 150 bis 300° und schwere Oele (Gasöl, Schmieröle, Paraffin etc.), welche über 300° überdestilliren, nach Bedürfniss auch noch unter Bestimmung des Koksrückstandes, trennen lassen. Schon diese drei Fractionen geben ein ungefähres Bild von dem Werth eines Rohpetroleums. Da es jedoch, wie weiter unten erläutert ist, auch darauf ankommt, in welche Unterfractionen

jene drei Hauptfractionen, namentlich die des Brennöls und Schmieröls, zerfallen, trennt man am besten noch in solche von 50 zu 50, von 25 zu 25 oder von 20 zu 20°. Für die über 300° siedenden Theile bedient man sich eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers. Zur Destillation verwendet man den S. 277 beschriebenen Apparat, destillirt nach der gleichen dort beschriebenen Methode, kann jedoch auch die von Beilstein (S. 276) empfohlene Destillationsweise wählen, nur muss man bei eventuellem Uebertreiben der schweren Oele den Dephlegmator beseitigen, da dieselben ohne sehr starke Veränderung und Zersetzung nicht durch einen solchen Aufsatz hindurch gehen.

Bei vergleichsweiser Destillation, welche mit demselben Apparat (S. 277) und nach gleicher Methode durchgeführt wurde, ergaben je 100 ccm der Rohpetroleumsorten verschiedener Fundorte die in der nebenstehenden Tabelle verzeichneten Resultate [1]).

Dass die aus der Tabelle, überhaupt aus den Resultaten solcher Destillationsversuche zu entnehmenden Gehalte an leichten Essenzen (bis 150°), Brennöl (150 bis 300°) und Rückstand, bezw. auch noch Schmierölen, sich mit der Ausbeute dieser Producte im Grossbetrieb nicht decken, ist selbstverständlich, denn im Grossbetrieb nimmt man insbesondere zu dem Hauptproduct, dem Brennöl, immer noch die nächstliegenden Theile der Nachbarfractionen hinzu. Wie viel davon genommen wird, hängt von der Willkür des Fabrikanten, bezw. von der Güte des Brennöls ab, welches erzeugt werden soll. Dabei muss jedoch erwähnt werden, dass diese Mengen bei Oelen verschiedener Abstammung ceteris paribus nicht gleich sind und nicht gleich sein können, weil ihre Beschaffenheit völlig verschieden ist. So kann man zu „Normalbrennöl" aus Baku-Rohöl viel mehr der unter 150° siedenden leichten Essenzen setzen, ohne den Entflammungspunkt unter das gesetzlich erlaubte Minimum von 21° herunterzudrücken, und umgekehrt kann man dem „Normalbrennöl" aus pennsylvanischem Rohöl mehr schwere, über 300° siedende Theile beimischen, ohne ein zu schlecht und schwer brennendes Product zu erhalten. Maassgebend für die zuzumischende Menge der Nachbarfractionen sind sonach hauptsächlich Entflammungspunkt und leichte Verbrennlichkeit, womit Aufstieg im Docht etc. selbstverständlich in engstem Zusammenhang stehen. Will man sich jedoch über diese Eigenschaften vergewissern, so reicht die Destillation in eben beschriebenem kleinen Maassstabe nicht aus, vielmehr muss dann mit grösseren Massen gearbeitet werden.

Die Destillation in grösserem Maassstabe zur Bestimmung der Eigenschaften der Fractionen kann in Glaskolben oder in Metallblasen ausgeführt werden. Ersteren Falls bedient man sich einer mindestens 1 Liter fassenden nicht zu langhalsigen Kochflasche mit rundem Boden, die mittelst Entbindungsrohr mit einem Liebig'schen

[1]) Engler und Levin in Dingl. polyt. Journ. 1886, Bd. 261, S. 32.

Rohes Erdöl von	cc oder g	Spec. Gew. bei 17°	Beginn des Siedens	bis 130°	130/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/300°	bis 150°	150/300°	über 300°
Pennsylvanien I . .	cc	0,8175	82°	15	6	5	5	5	5,75	4,75	6	4,75	2	21	38,25	40,75
	g			10,0	4,6	4,0	4,0	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1	—
Pennsylvanien II .	cc	0,8010	74°	24,5	7	4,5	4,5	6,5	5	4,75	3,25	4	2,5	31,5	35,0	33,5
	g			16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3,0	3,9	2,5	21,5	29,2	—
Galizien (Sloboda) .	cc	0,8235	90°	16	10,5	10,25	6,5	6,5	7	6,75	6	3,5	0,5	26,5	47	26,5
	g			11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05	—
Baku (Bibieybat) .	cc	0,8590	91°	16	7	6,5	6,5	5	5	5	5,5	3,5	1	23	38	39
	g			11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2	—
Baku (Balakhani) .	cc	0,8710	105°	3,75	4,75	5,5	4,75	5,25	5,0	7	4,75	5,5	1,75	8,5	39,5	52
	g			2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6	—
Elsass (Pechelbronn)	cc	0,9075	135°	—	3	4,4	5,4	4,5	6,6	7,3	7	10,3	4,5	3	50	47
	g				2,2	3,3	4,1	3,5	5,3	5,9	5,8	9,7	4,0	2,2	41,6	—
Hannover (Oelheim)	cc	0,8990	170°	—	—	—	4,75	5,25	6	4	5	5	2	—	32	68
	g						3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8		24,4	—

Kühler in Verbindung steht und auf directem Feuer erhitzt wird. Ein Thermometer reicht in den oberen Theil des Halses der Kochflasche oder ist in einem der zur Bestimmung des Siedepunktes üblichen Glasaufsätze befestigt. Das Kochen wird zunächst nach dem gleichen Princip geleitet, wie dies bei der Brennöldestillation (S. 277) beschrieben ist, nur dass bei dem grösserem Apparat auch entsprechend mehr als 2 ccm per Minute übergetrieben werden. Will man auch den über 300° siedenden Rückstand des Rohpetroleums einer fractionirten Destillation unterwerfen, so muss derselbe aus der Kochflache in eine Retorte umgefüllt werden, denn es ist unmöglich, die letzten Producte bei dem hohen Steigraum der Dämpfe in dem langhalsigen Kolben ohne starke Zersetzung zu destilliren. Des Weiteren ist es nothwendig, von jetzt ab die Destillation durch Hindurchleiten von Wasserdampf (200 bis 300°) zu unterstützen, da andernfalls eine zu starke Veränderung und Zersetzung mit den aus dem Rückstand überdestillirenden Oelen vor sich geht. Insbesondere werden dieselben in Folge Bildung leichtflüchtiger Dissociationstheile zu dünnflüssig. Den oberen Theil und den Helm der Retorte schützt man gegen zu starke Wärmestrahlung durch einen entsprechenden Mantel. Das in drei oder vier Fractionen getheilte Destillat aus dem Rückstande prüft man auf specifisches Gewicht, auf Erstarrung beim Abkühlen, Paraffingehalt, Viscosität und Schmierfähigkeit u. s. w. nach den weiter unten sowie im Capitel Schmiermaterialien (S. 310) angegebenen Methoden. — Das vorher übergegangene Brennöl wird auf Entflammungspunkt, specifisches Gewicht, überhaupt nach dem unter Brennöl (S. 272) angegebenen Verfahren untersucht.

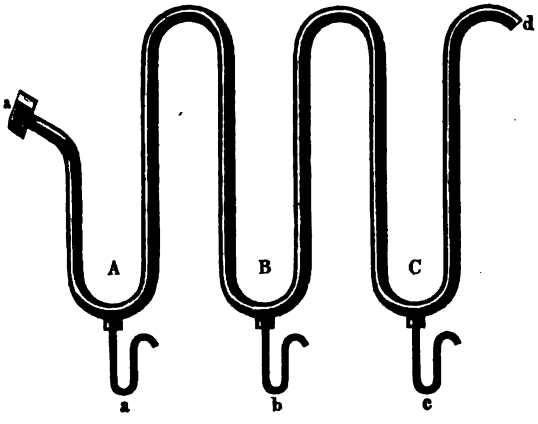
Besser als der oben beschriebene Glasapparat eignet sich zur Destillation eine Kupferblase, in welche auf einmal mindestens 3 (besser 5 bis 10) Liter Oel eingegeben werden können. Durch den aufzuschraubenden Deckel der Blase taucht ein fingerdickes kupfernes Rohr bis auf den Boden und endigt dort in Gestalt einer am Ende geschlossenen Schlange oder eines Ringes, woraus Wasserdampf durch feine Löcher austreten kann. Der Dampf wird in eigenem Kessel erzeugt, passirt ein in Rothgluth versetztes Eisenrohr, alsdann zur Beobachtung und Regulirung der Temperatur auf 250 bis 300° einen freistehenden, mit Thermometer und Ablasshahn versehenen kupfernen Cylinder, um von diesem aus in die Destillirblase zu gelangen. Auch letztere ist mit Thermometer versehen.

Nachdem der Kessel zu etwa $^3/_4$ mit Rohöl gefüllt ist, erwärmt man anfangs, weil sonst zu leicht Ueberschäumen stattfindet, ganz vorsichtig und langsam, allmälig aber stärker und stärker und treibt die leichten Essenzen (bis 150°), dann das Brennöl (150 bis 300°) über, beide jedoch ohne Unterstützung mit gespanntem Dampf und unter Abkühlung des Destillates in einem Liebig'schen Kühler. Erst nachdem das Brennöl übergetrieben ist, wird der Dampf vorsichtig angestellt und setzt man von jetzt ab die Destillation mit Hülfe des überhitzten Dampfes bis zu Ende fort.

Um schärfer von einander getrennte Schmieröle etc. zu erhalten, bediene ich mich nach dem Principe der Schmieröldestillation zu Baku eines Separationskühlers von beistehender Form (Fig. 88). Derselbe wird nach Abnehmen des Liebig'schen Kühlers mittelst der Schraubenmutter *a* an das Helmende der Blase festgeschraubt und besteht für eine Blase zu 3 kg Füllung aus einem circa 1 cm weiten, im Ganzen 0,8 bis 1,2 m langen Kupferrohr, welches dreimal U-förmig gekrümmt ist. Unten an den Biegungen *A*, *B*, *C* sind die Auslaufröhrchen *a*, *b*, *c* angeschraubt, welch' letztere nach Bedürfniss zur Abkühlung des auslaufenden Oeles in kleine Bechergläschen mit Wasser einzutauchen sind.

Bei *d* wird noch ein Liebig'scher Kühler angesetzt. Es werden bei dieser Destillation vier Fractionen erhalten und es sammelt sich in *A* das schwerstsiedende und dickste, in *B*, *C* und dem Liebig'schen Kühler immer leichteres und dünnflüssigeres Destillat an. Man erhitzt das Rohöl in der Blase so stark und destillirt mit Zuhülfenahme des überhitzten Dampfes so rasch, dass in *A*, *B*, *C* keine Wasserverdichtung erfolgt, sämmtlicher Wasserdampf also noch durch *d* entweicht, um mit den leicht siedenden Theilen erst im Liebig'schen Kühler verdichtet zu werden. Man hat es mit diesem Apparat durch mehr oder weniger starkes Kochen und Durchleiten des Dampfes in der Hand, mehr oder weniger Schmieröle in *A*, *B* und *C* zu verdichten und darin dem entsprechend dickere oder dünnere Einzelfractionen zu erzielen. Durch Wägung des in der Blase hinterbleibenden Rückstandes kann man je nach dem Grade, bis zu welchem abdestillirt wurde, auch noch die Menge des Goudrons oder Koks und durch Differenz sämmtlicher Producte gegenüber der angewandten Menge den Verlust durch Vergasung feststellen. Immerhin ist ein Vorzug der oben beschriebenen Vorrichtung, dass man unter Anwendung derselben die Möglichkeit hat, den Charakter der Schmieröle und ihr Verhalten bei der Destillation kennen zu lernen, und die Resultate entsprechen in ungleich höherem Grade den im Grossbetrieb zu erzielenden Ausbeuten, als die oben beschriebene Destillation aus Glaskolben, denn gerade die Separationskühlung ist für die Erzeugung richtig geschiedener Schmieröle

Fig. 88.



eines der ersten Erfordernisse. Mit Ausnahme der leichtest siedenden Fraction, welche bei Destillation im Glaskölbchen (S. 277) noch die Menge des darin enthaltenen unter 300° siedenden Brennöls (Brennöl II, auch Solaröl genannt) erkennen lässt, prüft man dann die Einzelfractionen auf ihren Werth als Schmieröle nach Maassgabe der unter diesem Capitel (S. 310) beschriebenen Methoden. Die Menge des event. in den schweren Oelen enthaltenen Paraffins stellt man in gleicher Weise fest wie den

Paraffingehalt des Rohöls. Falls das Rohöl nur geringe Mengen asphaltartiger Substanzen enthält, kann man das Paraffin darin durch Abkühlung ausscheiden und bestimmen.

Die dabei anzuwendende Methode wird möglichst dem Grossbetrieb bei der Paraffingewinnung angepasst, d. h., es werden zuerst die leichter siedenden Theile abdestillirt, worauf man den Rückstand unter 0° abkühlt. Das ausgeschiedene Paraffin wird zwischen Fliesspapier abgetrocknet, gepresst, geschmolzen und gewogen. Manche Rohöle scheiden zwar schon für sich bei starker Abkühlung Paraffin aus, doch giebt die so erhaltene Paraffinmenge keinen genügenden Anhaltspunkt für einen eventuellen Grossbetrieb, indem die grosse Menge noch vorhandener flüssiger Kohlenwasserstoffe einen Theil des Paraffins auch bei der niedrigen Temperatur in Lösung erhält. Manche Rohölsorten enthalten gar keine nachweisbare Mengen, einzelne dagegen bis zu 5 Proc. Paraffin; ausnahmsweise steigt der Paraffingehalt bis auf 10 Proc. Die Oele von Baku enthalten 0 bis $^1/_4$ Proc. Paraffin, wobei jedoch die Wahrnehmung des Ref. nicht unerwähnt bleiben mag, dass manche Oele erst durch den Destillationsprocess Paraffin bilden, wie es scheint aus Substanzen, die dem Erdwachs nahe stehen.

Am sichersten und empfehlenswerthesten ist es deshalb, das Paraffin erst aus den destillirten Schmierölen abzuscheiden, deren Einzelfractionen, sofern sie überhaupt Paraffin enthalten, man zu diesem Behufe zusammenmischt bezw. beisammen lässt.

Hat man nur wenig Material für die Bestimmung des Paraffins, so kann man annähernd dadurch dessen Gehalt ermitteln, dass man das paraffinhaltige Oel in Aether klar löst und dann durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist das Paraffin ausfällt. Da letzteres in Weingeist nicht unlöslich ist, muss ein Ueberschuss davon vermieden werden. Kühlt man die ätherische Lösung und den Weingeist vor ihrer Vermischung in Eiswasser ab, so wird die Bestimmung ziemlich genau. Das gefällte Paraffin wird abfiltrirt und gewogen.

Betrieb (s. a. „Rohstoff"). Die Raffination des Rohpetroleums besteht bekanntlich in einem Destillationsprocess, bei dem die einzelnen Fractionen entweder nach der Temperatur des kochenden Oeles oder der entweichenden Dämpfe, oder aber nach dem specifischen Gewicht der

überdestillirten Theile geschieden werden. Fast ausschliesslich bedient man sich des letzteren Verfahrens, combinirt dasselbe aber nicht selten mit Beobachtung der Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Nach Höfer werden hierbei in den grossen Destillirblasen der amerikanischen Raffinerien zwei Thermometer, das eine oben, das andere nahe dem Boden der Blase, angebracht, so dass man die Temperatur des kochenden Oeles oben und unten erfährt. Das specifische Gewicht des abfliessenden Oeles wird durch ein beim Abfluss des gekühlten Destillates eingesenktes Aräometer continuirlich beobachtet. So wie die Dichte des Oeles einen bestimmten Grad überschreitet, wird demselben ein Abfluss nach einem anderen Reservoir gegeben und trennt man so in leichte Essenzen, Brennöl u. s. w. Die Trennung der als erstes Destillat erhaltenen Essenzen in die darin enthaltenen Producte verschiedenen specifischen Gewichtes und verschiedener Flüchtigkeit geschieht durch einen Rectificationsprocess in besonderer Blase mittelst directer oder indirecter Dampfheizung. Auch hierbei geschieht die Betriebsleitung nach der Temperatur der kochenden Flüssigkeit und dem specifischen Gewicht der Destillate. Ein Gleiches ist zu sagen bezüglich Verarbeitung des Residuums, welches nach Abdestilliren des Brennöls hinterbleibt; insbesondere ist auch hierbei eine Umfüllung in kleinere Destillirapparate üblich, weil bei dem hohen Steigraum der Dämpfe in den grossen Destillirkesseln, die zur ersten Destillation in Verwendung kommen, eine zu starke Zersetzung der schwerflüchtigen Dämpfe stattfinden würde. Meist wendet man dabei die Separationskühler an und leitet den Destillationsprocess gerade so, dass Einzelfractionen von bestimmten specifischen Gewichten bezw. gerade gewünschter Consistenz erhalten werden. Alle die hierbei nöthigen Messungen werden mit einer Beaumé-Spindel oder einem gewöhnlichen Aräometer ausgeführt.

Beobachtet man vergleichsweise Temperaturen des kochenden Rohöls und Dichte der Destillate, so rechnet man bei der Leuchtöldestillation in Pennsylvanien im Allgemeinen auf eine Erhöhung der Temperatur um 5,5°, eine Veränderung der Dichte um 1° B.; doch finden vielfache Abweichungen in den beiden Reihen statt. In galizischen Raffinerien kommt 1° B. auf 4° Temperaturdifferenz. In Baku trifft auf eine Erhöhung der Temperatur von 5° eine solche des specifischen Gewichts um ca. 0,004, also auch etwa 1° B. Als leichte Essenzen werden an letzterem Orte die Oele bis zum specif. Gew. 0,775, als Leuchtöl (Kerosin) die Oele von 0,775 bis 0,885 aufgefangen, so dass ein Leuchtöl von 0,820 resultirt.

Dass die Ausbeuten, wie bei der Prüfung des Oeles durch Destillation, so auch im Grossbetrieb aus ein und demselben Rohöl sehr verschieden ausfallen, je nach Leitung des Destillationsprocesses, ist selbstverständlich. Auf Kosten der Ausbeute an leichtem und schwerem Oel kann die Ausbeute an Brennöl erhöht werden, doch nur bis zu den Grenzen, bei deren Ueberschreitung das Brennöl in Folge zu grossen

Essenzgehaltes zu leicht entzündlich und feuergefährlich wird, oder wegen des in zu grosser Menge beigemischten schweren Oeles zu geringe Brennbarkeit und Leuchtkraft zeigt. So zeigt das amerikanische Petroleum des Handels zur Zeit ca. 15 Vol.-Proc. unter 150° und 25 Vol.-Proc. über 300° siedende Theile; kaukasisches dagegen nur 8 Vol.-Proc. unter 150° und 5 Vol.-Proc. über 300° siedende Theile.

Die chemische Reinigung der Destillate erfolgt durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und mit Natronlauge. Um sich bei diesen Operationen über genügende Entfernung der organischen Säuren, die aus dem Rohöl stammen, zu vergewissern, schüttelt man eine Probe des Oeles mit ca. 2 Proc. einer Natronlauge von 1,2 spec. Gew., lässt absitzen und säuert die getrennte Natronflüssigkeit an. Die dabei entstehende Trübung bildet den Maassstab für die Menge der noch vorhandenen Säure.

Zur Prüfung auf genügende Behandlung mit Schwefelsäure schüttelt man eine Probe Oel gleichfalls mit einigen Tropfen Natronlauge bis zur Emulsion. Letztere muss im auffallenden Licht rein weiss, nicht im geringsten gelblich erscheinen.

Erzeugniss. Uebersicht. Unter den Producten der Raffination des Rohpetroleums ist es vor Allem das Leucht- oder Brennöl, welches sowohl in der Fabrik selbst, als auch seitens der Händler und Consumenten einer Prüfung unterworfen wird. Die letztere erstreckt sich auf Farbe, Geruch, den Gehalt an sauerstoffhaltigen, insbesondere harzigen Beimischungen, Säuregehalt, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Entflammbarkeit, Leichtigkeit des Aufsteigens im Docht, Brennbarkeit und Leuchtkraft. Auch die Nebenproducte, insbesondere die Essenzen und die daraus gewonnenen leichten Oele (Gasolin, Benzin etc.), sowie die schweren Oele (Schmieröle etc.) werden auf Reinheit, Siedepunkt, Viscosität etc. geprüft.

Brennöl (Leuchtöl, gereinigtes Petroleum, Erdöl, Steinöl, Bergöl, Petrolsolaröl, Oleophin, Kerosin, Astralöl, Standardöl etc.).

Farbe. Gute Oele sollen farblos oder höchstens hellgelblich sein; ausserdem zeigen sie einen blauen Schimmer. Ausgesprochen gelbe Farbe deutet auf nicht genügende Reinigung oder auf Zusatz geringwerthiger, insbesondere schwererer Oelsorten.

Um die mustermässige Farblosigkeit, bezw. die noch zulässige Färbung (standard) des Petroleums festzustellen, bedient man sich des Colorimeters, von dessen verschiedenen Constructionen ich die Stammer'sche[1]) am meisten in Anwendung sah. Ein solches Instrument, in Fig. 89 u. 90 abgebildet, besteht aus den beiden am Gestell befestigten Röhren *A* und *B*, in welche vermittelst des Spiegels *C* Licht

[1]) Zu beziehen von Schmidt und Haensch, Berlin.

eingeworfen wird, welches durch *a* beobachtet werden kann. Röhre *B* enthält eine Glasscheibe, welche entsprechend dem Standard des Petroleums schwach gelblich gefärbt ist, deren Färbung auf der Scala der Zahl 100 entspricht. Röhre *A* ist unten durch eine farblose Glasscheibe geschlossen, oben offen, und in dem äusseren Rohr bewegt sich teleskopenartig ein zweites oben ebenfalls offenes, unten mit Glasscheibe geschlossenes Rohr. Bei *a* sieht man einen durch eine Linie getheilten Kreis, dessen eine Seite das Licht aus *A*, dessen andere aus *B* erhält. So kann die beiderseitige Färbung leicht verglichen werden. Man giesst durch Trichteransatz *c* das zu prüfende Petroleum in *A*, zieht dabei die innere Röhre so hoch als möglich und vergleicht die beiden Bilder. Ist das auf der Seite des Petroleums zu stark gefärbt, so schraubt man das innere Rohr, mit dem sich zugleich auch das fest damit verbundene

Fig. 89.

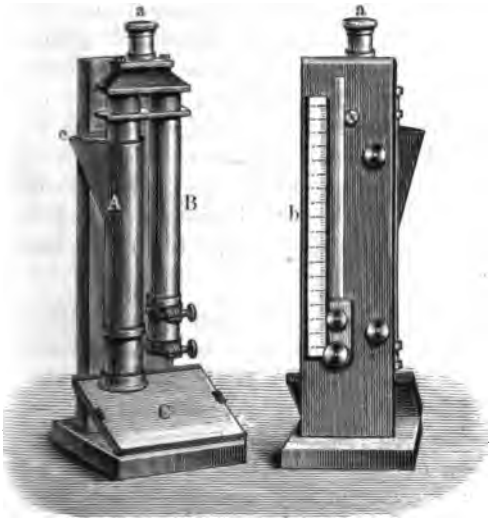
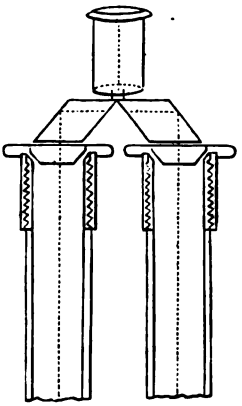


Fig. 90.



Rohr *B* bewegt, so lange nach unten und verringert dadurch die Petroleumschicht bis zu dem Punkte, in welchem beide Hälften gleich gefärbt erscheinen. Auf der Scala *b* kann man dann den Grad der Färbung im Verhältniss zum Muster (Standard) ablesen. In England ist das ganz ähnliche Colorimeter von Wilson, in Bremen das von Wilson-Ludolph gebräuchlich. Das in neuester Zeit von Schmidt und Hänsch (Berlin) verbesserte Colorimeter ist in Dingl. Journ. (Bd. 264, 287) vom Ref. beschrieben; dasselbe functionirt sehr bequem und exact.

Da an den Petroleumbörsen das Petroleum nach bestimmten Farbennüancen gehandelt wird, ist eine der Helligkeit entsprechende Eintheilung nach Uebereinkommen getroffen worden. Auf der Londoner Börse gelten die vier Nüancen: Water white, Prime white, Standard white, Merchantable, wobei Water white die hellste, Merchantable die dun-

kelste Sorte repräsensirt. In Bremen hat man folgende Sorten: Water white, Prime white, Standard white, Prime light straw to white, Prime light straw to Standard white, Light straw, straw. Unsere gewöhnlichen Handelssorten entsprechen Standard white.

Geruch. Derselbe darf nur schwach, nicht penetrant und unangenehm sein. Der widerliche Geruch, den viele Brennöle des Handels zeigen, rührt von Bestandtheilen des Rohöls her, die bei der Raffination entfernt werden sollen.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Petroleum mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure von 1,53 specif. Gew. gemischt und durchgeschüttelt, darf nach Wiedertrennung der beiden Flüssigkeiten nicht dunkler erscheinen, muss vielmehr eher heller werden. Auch die Schwefelsäure darf sich dabei höchstens gelb, nicht aber braun bis braunschwarz färben. Eine eintretende Dunkelfärbung deutet auch hier auf ungenügende Reinigung, in Folge dessen namentlich gewisse sauerstoffhaltige, harzartige Beimischungen in dem Oele zurückbleiben. Bei Verfälschung des Petroleums mit gewissen Destillaten aus Braunkohlen, Torf, Harz etc. tritt eine Temperatursteigerung des Gemisches um 20 bis 50° ein, beim Mischen mit Wasser scheidet sich das Oel nur langsam und häufig gefärbt und unrein ab. Bei reinem Petroleum dagegen beträgt die Temperatursteigerung höchstens 5° und die Scheidung bei Wasserzusatz geht rasch von statten. Die Probe lässt jedoch an Schärfe zu wünschen.

Säuregehalt. Bekanntlich wird das Petroleum beim Raffiniren mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann aber durch verschiedene Waschprocesse wieder von dieser Säure befreit. Bleibt in Folge nicht genügender Reinigung etwas Schwefelsäure zurück, so giebt sie zum Trübebrennen, sowie zur Entwickelung lästiger und schädlicher Dämpfe Veranlassung. Zur Nachweisung der Säure schüttelt man das Oel mit Wasser aus, trennt letzteres von ersterem und versetzt es mit etwas Baryumchloridlösung. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht eine weisse Trübung oder Fällung. Anstatt mit Wasser schüttelt man besser mit einer verdünnten Lösung reinen Natriumcarbonats, säuert nach Trennung von dem Oel mit Salzsäure an und versetzt mit Baryumchloridlösung. Zur Prüfung auf Säuregehalt im Allgemeinen eignen sich auch fast alle Methoden, welche bei der Prüfung der fetten Oele auf Säuregehalt (siehe diese) angewendet werden.

Specifisches Gewicht. Dasselbe bildet für die Beurtheilung der Qualität des Brennöls einen sehr wichtigen Anhaltspunkt, denn da im Allgemeinen die leicht siedenden Oele geringeres specifisches Gewicht haben als die Mittelöle, so deutet ein zu geringes specifisches Gewicht auf Beimischung solcher Oele resp. auf zu grosse Feuergefährlichkeit. Ein zu hohes specifisches Gewicht dagegen deutet auf nicht genügende

Abscheidung der hochsiedenden, schweren Oele des Rohpetroleums, als deren Folgen sich in den üblichen Lampen träge Brennbarkeit und zu geringe Leuchtkraft zeigen. Das specifische Gewicht allein jedoch als Mittel zur Beurtheilung des Brennöls in Anwendung zu bringen, ist nicht zulässig; denn durch Zumischung entsprechender Quantitäten leichter und schwerer Oele kann ein Oel von richtigem specifischen Gewicht seine Dichte vollkommen beibehalten und deshalb doch an Qualität beträchtlich einbüssen, ja es lässt sich durch geeignete Vermischung von ganz leichten und ganz schweren Oelen ein Oel von mittlerem specifischen Gewicht herstellen, das zum Brennen in unseren Erdöllampen trotzdem völlig ungeeignet ist. Ausserdem besitzen Brennöle gleicher Güte von verschiedener Abstammung auch völlig verschiedene specifische Gewichte.

Bestimmung des specifischen Gewichts. Zu dieser bedient man sich in den Raffinerien meist der Beauméspindel, im Handel dagegen dieser sowohl, als auch der Aräometer mit gewöhnlichen specifischen Gewichtsscalen (Densimeter). Beide geben selbstverständlich nur für die auf denselben angegebenen Temperaturen genaue Resultate. Nur ausnahmsweise wird das Pyknometer oder die Mohr'sche Wage dabei angewendet.

Pennsylvanisches Brennöl soll bei 15° ein specifisches Gewicht von nicht unter 0,790 und nicht über 0,805 besitzen. Es giebt jedoch leichtere amerikanische Leuchtöle, ohne dass dieselben zu gleicher Zeit zu feuergefährlich wären. Das specifische Gewicht des vorzüglichen Astralöls z. B. beträgt bei 14° nur 0,788 (Lissenko), das des Kaiseröls aus der Korff'schen Raffinerie 0,786, auch geben Andere das specifische Gewicht guter amerikanischer Oele zu 0,780 bis 0,810 an (Albrecht). Im Allgemeinen hält sich das specifische Gewicht der besseren amerikanischen Marken im Mittel auf circa 0,800. Die russischen Kerosine (Baku) sind durchschnittlich schwerer als die amerikanischen. Specif. Gewicht 0,800 bis 0,845; gewöhnlich halten sich die besseren Sorten auf 0,820, erste Qualität zeigt 0,815. Die Leuchtöle aus galizischem Rohöl sind je nach Rohöl und Destillationsweise von sehr verschiedenem specifischen Gewicht, durchschnittlich halten sie sich auf etwa 0,805 bis 0,820.

Destillationsprobe. Diese kommt in neuerer Zeit häufiger zur Anwendung, und mit Recht, denn sie giebt die wichtigsten Anhaltspunkte für Beurtheilung der Tauglichkeit eines Petroleums zum Brennen auf unseren gewöhnlichen Lampen. Auf diesen brennen nämlich Oelsorten, welche grössere Mengen über 300° siedender Theile enthalten, schlecht, weil bei dem für leichte Oele eingerichteten relativ geringen Luftzug starke Ausscheidung von Kohle am Docht und damit ein erheblicher Rückgang der Leuchtkraft — bei Oelen mit circa 25 Volumprocent Schwerölen (über 300° siedend) während fünfstündiger Brennzeit bis

zur Hälfte der ursprünglichen Leuchtkraft — eintritt. Ueber den Gehalt an solchen Schwerölen kann aber die Bestimmung des specifischen Gewichts schon deshalb nicht genügend Auskunft geben, weil durch Zusatz einer entsprechenden Menge leichter, unter 150° siedender Essenzen das specifische Gewicht wieder ausgeglichen wird. — Weniger von Belang ist die Destillation bezüglich Prüfung des Oeles auf den Gehalt an leichten Essenzen, weil diese in unseren Lampen mit ausgezeichnetem Lichteffect brennen und die Feststellung des Entflammungspunktes genügt, um sich gegen einen zu grossen Gehalt an solchen zu sichern. Liegt der Entflammungspunkt über dem erlaubten Minimum, so ist es für den praktischen Gebrauch gleichgültig, ob viel oder wenig leichte Essenzen vorhanden sind.

Beilstein[1]) schlägt vor, mit Zuhülfenahme eines Dephlegmators zu arbeiten. Jedenfalls kann nicht ohne Weiteres in der gewöhnlichen Weise nach Fractionen destillirt werden, sondern es müssen, falls die Resultate nicht willkürlich und unzuverlässig werden sollen, ganz bestimmte Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden.

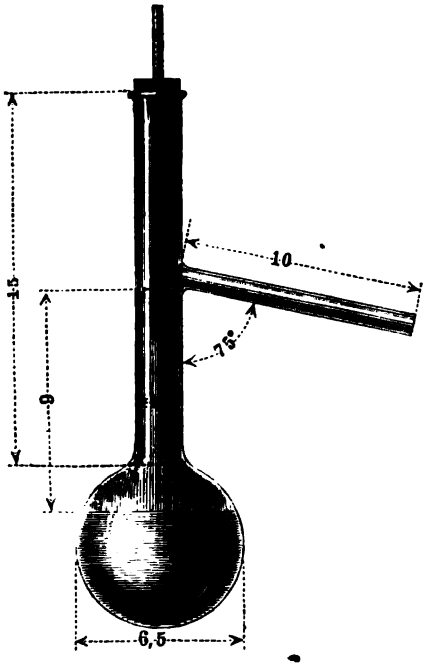
Im ersterwähnten Falle bedient man sich nach Beilstein eines Rundkolbens, der mit einem Glinsky'schen Dephlegmator versehen ist. Der ganze Apparat (incl. Dephlegmator) wird gewogen, das Petroleum (200 g) eingegossen, dann wieder gewogen. Mit dem Dephlegmator setzt man zur Kühlung der Dämpfe ein ca. $^3/_4$ Meter langes Glasrohr an und leitet die Destillation so, dass innerhalb einer Minute ca. 2 g übergehen. Man destillirt bis 150°, dann von 150 bis 270° unter jedesmaligem Wiederwägen des Apparates, wodurch man drei Fractionen (unter 150°, 150 bis 270° und über 270° siedend) erhält. — Im Anschluss daran schlägt Beilstein vor, von einem Petroleum zu verlangen, dass es weniger als 5 Proc. leichtes und weniger als 15 Proc. schweres Oel enthalte. — Eine solche Anforderung mag in Rücksicht auf die Schwerverbrennlichkeit der schweren Oele von Baku gerechtfertigt sein, für die pennsylvanischen Erdöle wäre eine solche Bedingung zu weit gehend und würde das Fabrikat allzusehr vertheuern, weshalb es auch in Rücksicht auf die leichtere Verbrennlichkeit der amerikanischen Schweröle für die letzteren Oele genügen dürfte, den erlaubten Maximalgehalt auf 15 Proc. über 300° siedender Schweröle zu normiren. Eine untere Grenze ebenfalls festzustellen, ist aus den oben angeführten Gründen überflüssig. Ausserdem aber empfiehlt es sich, um ein vollständiges Bild von der Natur eines Petroleums zu erlangen, in Unterfractionen von 25 zu 25° oder 50 zu 50° zu theilen und dieselben dem Volumen oder dem Gewicht nach festzustellen. Denn wenn z. B. ein Erdöl 60 Proc. zwischen 150 und 300° siedende Theile enthält, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob diese Menge in 30 Proc. von 150 bis 200°, 20 Proc. von 200 bis 250° und 10 Proc. von 250 bis 300°, oder aber umgekehrt in 10 Proc. von 150 bis 200°,

[1]) Fresenius, Zeitschr. XXII, S. 313.

20 Proc. von 200 bis 250° und in 30 Proc. von 250 bis 300° zerfällt. Ein Oel ersterer Zusammensetzung brennt auf der üblichen Lampe ungleich besser als ein solches der letzteren; kurz man erlangt ein ausreichendes Urtheil über Qualität eines Oeles nur dann, wenn man es in einzelne Theile zerlegt.

Um eine solche Destillation durchzuführen, empfehle ich die Anwendung des Fig. 91 mit sämmtlichen Dimensionen abgebildeten Apparates. Das obere Ende des Quecksilbergefässes hat mit der Unterkante des Dampfabzugsrohres zusammenzufallen, wie es auch G. Lunge empfiehlt und die nebenstehende Figur zeigt. Das gläserne Abzugsrohr steht bei frisch gefülltem Kolben (100 ccm Füllung) mit seiner Unterkante 9 cm über dem Oelspiegel, ist 10 cm lang, 0,6 cm weit und mündet in die kupferne Kühlröhre von 1 cm Lichtweite und im Ganzen 45 cm Länge. Der Neigungswinkel zwischen Siederöhre und Abzugsrohr beträgt 75°.

Fig. 91.



Zur Ausführung einer Probe werden 100 ccm Petroleum mittelst Pipette eingefüllt und bringt man alsdann die Flüssigkeit mittels Bunsenbrenners zum Kochen. Anfangs legt man ein Drahtnetz unter, das man aber später (von 150° ab) beseitigt, um die directe Flamme zu benutzen. Die Destillation wird gleichmässig so geleitet, dass pro Minute immer etwa 2 bis $2^1/_2$ ccm übergehen, wobei man dann mit dem beschriebenen Apparate die Fractionen von 50 zu 50° oder von 25 zu 25°, von 20 zu 20° sowohl messen als auch wägen kann. Ist einer der bezeichneten Temperaturgrade, z. B. 150°, erreicht, so nimmt man die Lampe weg und lässt die Temperatur um mindestens 20° sinken, erhitzt wieder langsam zum Kochen, bis das Thermometer dieselbe Temperatur (jetzt also 150°) zeigt und wiederholt dies so oft, bis beim Wiedererhitzen nichts Merkliches mehr übergeht. Ebenso wird bei den übrigen Intervallgraden (175, 200, 225° etc. oder 200, 150° etc.) verfahren. Ohne diese Vorsichtsmaassregel sind die Resultate völlig willkürlich und unbrauchbar, während man unter Einhaltung derselben bis auf 1 Proc. übereinstimmende Zahlen erhält selbst für den Fall, dass ver-

schiedene Beobachter unabhängig von einander die Destillation durchführen. Dass die nach dieser Methode erhaltenen Werthe mit denjenigen nach der Beilstein'schen Methode nicht völlig übereinstimmen, liegt in der Natur der Sache; immerhin jedoch dürften bei Durchführung der Destillation durch verschiedene Experimentatoren die Resultate unter sich mehr übereinstimmen als unter Anwendung von besonderen Siederöhren, besonders wenn deren Dimensionen nicht auf's Genaueste festgesetzt und controlirt werden.

Die fractionirte Destillation verschiedener kaukasischer (Nobel'scher) und pennsylvanischer (Karlsruher Handlungen entnommener) Petroleumsorten des Handels ergaben unter Anwendung der zuletzt beschriebenen Methode die nebenstehenden Resultate (wir theilen neuerdings nicht mehr von 20 zu 20°, sondern von 50 zu 50° oder 25 zu 25° ab, was mehr zu empfehlen ist, weil die Hauptfraction von 150 bis 300°, welche man als Normalbrennöl bezeichnet, leichter in die letzteren Unterabtheilungen zu bringen ist). Angewandte Menge: 100 ccm.

Als Mittel aus im Ganzen vier Destillationsversuchen mit kaukasischen und sechs Versuchen mit pennsylvanischen Petroleumsorten des Handels wurden erhalten:

	unter 150°	150 bis 290°	über 290°	
für kaukasisches Petroleum	8	86,6	5,4	Volumproc.
„ pennsylvanisches Petroleum	16,9	57,1	26	„

Wie schon erwähnt, darf jedoch nicht angenommen werden, dass die pennsylvanischen Oele im Verhältnisse ihres Gehaltes an schweren Oelen schlechter brennen als die kaukasischen; denn Versuche haben ergeben, dass schwerere Theile des amerikanischen Oeles die Leuchtkraft etwas weniger beeinträchtigen als entsprechende Mengen kaukasischer Schweröle gleichen Siedepunktes, was jedenfalls auch wieder mit dem erheblich höheren specifischen Gewicht dieser letzteren zusammenhängt.

Der Gehalt an „Normalbrennöl" besonders gereinigter, auch amerikanischer Petroleumsorten, wie z. B. Astralöl, Kaiseröl (Korff) u. a. geht über 80 ja 90 Proc. hinauf, und dies ist jedenfalls der Hauptgrund der Feuersicherheit und des vorzüglichen Leuchtwerthes dieser Oelsorten.

Jedenfalls liefert der Destillationsversuch mit der Bestimmung des Entflammungspunktes und der Viscosität (S. 320) die wichtigsten Anhaltspunkte für Beurtheilung des Petroleums als Leuchtmaterial.

Feuergefährlichkeit. Uebersicht. Explosionen von Petroleumlampen sind, abgesehen von unvorsichtiger Handhabung oder ungenügender Construction der Lampen, häufig veranlasst durch schlechte Beschaffenheit des Petroleums. Wenn bei Raffination des letzteren die leichtflüchtigen Oele, die Naphtaessenzen, ungenügend abgeschieden werden, so entwickelt das betreffende Oel schon bei Zimmerwärme

	Nr.	cc oder g	Entfl.-Punkt	Spec. Gew.	Beginn des Siedens	bis 180°	180/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/310°	bis 310°	über 290°
Pennsylvanisches Brennpetroleum	I	cc	31	0,820	129°	—	6	16	16	16,25	14,75	13	8,5	4,5	3	98	5
		g					5,23	11,94	13,33	13,1	12,17	10,66	6,37	3,27	2,32	78,39	—
	II	cc	32	0,820	112°	2,25	8,75	15	11,5	18	15,75	11	9	7	5	98,25	6,75
		g				1,69	6,37	11,55	8,97	10,42	13,15	10,28	7,83	5,74	4,6	80,6	—
	III	cc	34	0,8205	118°	2	6,75	13	14	18,25	15	14	7	4,75	2,5	96,25	5
		g				1,43	5,06	10,01	10,92	14,6	12,45	12,84	6,09	3,89	2,0	79,29	—
Kaukasisches Brennpetroleum	I	cc	25,5	0,809	115°	6,5	7,5	7	8	6	9	7,75	9,25	11	5	77	28
		g				4,49	5,37	5,37	7,32	4,58	5,98	6,03	7,49	9,91	3,18	59,72	—
	II	cc	24,5	0,800	100°	6,9	8,9	9	11	8,25	9	7,8	8	7	2	77,85	24,15
		g				4,83	6,31	6,9	8,58	6,41	8,07	6,47	6,96	5,74	1,89	62,19	—
	III	cc	25,5	0,805	102°	8,5	6,5	11	12,5	10,5	9,5	6,5	6,5	8	7	86,5	20,5
		g				5,81	4,65	9,36	9,93	8,01	7,8	4,83	5,3	6,8	6,0	68,49	—
	IV	cc	24,5	0,805	110°	7,75	7,5	8	7	5,75	6,25	11,5	9,75	9,75	4,75	78	26,75
		g				5,21	5,95	5,95	5,35	4,75	5,23	9,24	8,14	8,15	4	61,97	—
	V	cc	23,5	0,800	105°	9,25	11,25	8	9,25	5	7	5,25	7,25	6,25	5	74,25	30,75
		g				6,51	9,29	6,03	5,73	4,38	5,11	5,08	5,5	5,78	4	57,41	—

bemerkbare Dämpfe, die im oberen, nicht gefüllten Theil der Lampe mit Luft sich vermengen und explosive Gemische bilden. Nach Chandler's Versuchen entsteht die heftigste Explosion, wenn 1 Thl. Petroleumdampf mit 8 bis 9 Thln. Luft gemischt ist. 1 Thl. Luft und 3 Thle. Peltroleumdampf geben einen schwachen Knall, 1 Thl. Luft und 1 Thl. Petroleumdampf explodiren gar nicht mehr. Nach Thörner enthalten die Explosionsgemische wenigstens 1,9 bis 3,2 Volumprocent Petroleum-Kohlenwasserstoffe. In wie hohem Grade schon wenige Procente Naphta den Temperaturgrad erniedrigen, bei welchem das Oel brennbare Dämpfe entwickelt, zeigen die folgenden Versuche White's. Bei einem Oel, welches von vornherein erst bei 45° entflammbare Gase abgab, sank der betreffende Temperaturgrad bei

1	Proc.	Naphtazusatz	auf	39,4°
2	„	„	„	33,3°
5	„	„	„	28,2°
10	„	„	„	15,0°
20	„	„	„	4,4°

Die Eigenschaft des Petroleums, bei Erwärmung brennbare Dämpfe zu entwickeln, die mit Luft gemischt explodiren, nennt man seine Entflammbarkeit; den Temperaturgrad, bei welchem die Dämpfe in solcher Menge entwickelt werden, dass sie entzündet werden können, den Entflammungspunkt (flashing point). Je niedriger der letztere liegt, desto feuergefährlicher ist das betreffende Oel bei Gebrauch in Lampen oder Herden.

Unter Entzündbarkeit des Petroleums versteht man seine Eigenschaft, angezündet weiter zu brennen, wenn es auf eine bestimmte Temperatur, den Entzündungspunkt (burning point), erhitzt wird. Entflammbarkeit und Entflammungspunkt sind also zu unterscheiden von Entzündbarkeit und Entzündungspunkt. Im ersteren Falle brennen nur die über dem Oele befindlichen Dämpfe ab resp. explodiren, die Verbrennung überträgt sich aber nicht auf das noch nicht hinreichend erwärmte Petroleum, im letzteren Falle dagegen geht die Entzündung der Dämpfe auch auf das Oel über und dieses brennt an seiner Oberfläche weiter. Demgemäss können auch Entzündungspunkt und Entflammungspunkt nicht mit einander übereinstimmen; sie differiren in der That nach vorliegenden Versuchen von 3 bis 25° von einander. Gewöhnlich liegt allerdings der Entzündungspunkt eines Petroleums nur 5 bis 12° höher als sein Entflammungspunkt.

Bei Bestimmung der Feuergefährlichkeit eines Petroleums handelt es sich selbstverständlich um Feststellung der Entflammbarkeit, denn die Explosionsgefahr entsteht schon mit der Entwickelung brennbarer Dämpfe, nicht erst mit der Brennbarkeit des flüssigen Oeles. In den meisten Ländern sind Bestimmungen über das noch als erlaubt anzusehende Entflammungsminimum getroffen. Bei der Feststellung einer

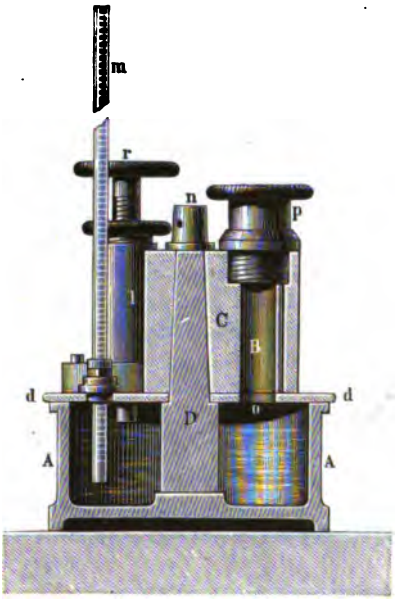
solchen Vorschrift kommt selbstverständlich mit in Betracht, wie hoch sich das Oel in der Lampe beim Brennen der letzteren über die umgebende Luft erwärmt. Jedenfalls sollte das zu gestattende Entflammungsminimum noch über jenem vorauszusetzenden Wärmegrad des Oeles liegen. Chandler fand bei seinen Versuchen mit 23 Lampen und 78 Petroleumsorten bei einer Versuchsdauer von 7 Stunden in Zimmern von 23° Wärme, dass die Temperaturen des Petroleums in den Lampen mit Glasgefäss zwischen 24,5 und 30°, in solchen mit Metallgefäss zwischen 24,5 und 38° variiren, dass also die Temperatur des Oeles in den Lampen mit Glasgefäss — und dies ist doch wohl der normale Fall — um 1,5 bis 7° über die Zimmertemperatur steigen kann. Victor Meyer fand diese Differenz zu circa 3°, Bernstein zu 2 bis 5°, Liebermann zu 2,5 bis 9°, Thörner günstigsten Falls zu 5 bis 8°. Hiernach würde unter der Annahme einer ausnahmsweise hohen Zimmertemperatur von 28° und Erhöhung der Oeltemperatur im Lampenbehälter um 7° nur ein Petroleum von 35° Entflammungsminimum genügende Sicherung vor Explosionsgefahr bieten. Es kommt nun aber hinzu, dass der Gefahrpunkt in der Lampe erheblich über (Mittel 8°) der Temperatur liegt, welche in dem jetzt meist üblichen Apparat von Abel als Entflammungspunkt gefunden wird, sowie dass in gut construirten Lampen die Temperatursteigerung des Oeles nur etwa 3° beträgt. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes würde deshalb ein Petroleum vom Entflammungspunkt 23° (= 28 — 8 + 3°) genügende Sicherheit darbieten. Als erlaubtes Entflammungsminimum gilt in England 73° F. (22,8° C.), in Deutschland 21° C., in Russland 28° C. nach Abel.

Apparate zur Bestimmung des Entflammungspunktes. Solche sind schon in sehr grosser Zahl construirt worden. Sie beruhen hauptsächlich auf zwei verschiedenen Principien. Bei den Apparaten der einen Kategorie wird die Dampfspannung gemessen, welche das Petroleum bei bestimmten Temperaturen zeigt, während bei den Apparaten der anderen Art das Petroleum in einem Gefässe bis zu dem Punkte erwärmt wird, bei welchem die über dem Oel angesammelten Gase durch Einbringen eines Flämmchens zur Entzündung resp. Explosion gebracht werden können.

I. Apparate, bei welchen die Dampfspannung gemessen wird. Der Apparat von Salleron und Urbain (zu beziehen durch J. Salleron, Paris 24 rue Pavée au Marais) ist wohl als der vollkommenste dieser Art zu bezeichnen. Derselbe ist Fig. 92 (a. f. S.) ($^1/_2$ natürl. Grösse) abgebildet und besteht aus der kleinen Messing- oder Kupferbüchse *A*, die vermittelst der gerändelten Scheibe *dd* hermetisch verschliessbar ist. Inmitten des Bodens ist Säule *D* angegossen, die oberhalb des Deckels sich conisch fortsetzt und oben in einer kleinen Schraube endigt; durch Anziehen der Mutter *n* kann Deckel *dd* an die Büchse fest angepresst werden. In dem Deckel ist befestigt ein Thermo-

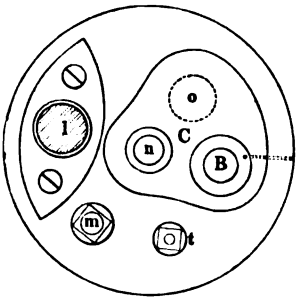
meter *t* (Fig. 93) und das 30 bis 35 cm lange mit Millimeterscala versehene Manometerrohr *m*; ausserdem ist in der Mitte der Scheibe eine kreisrunde Oeffnung *o* angebracht. Die letztere kann sowohl geschlossen als auch in Communication mit der Büchse *A* und der in dem Gleitstück *C* befindlichen Kammer *B* gebracht werden, je nachdem man *C* auf der Scheibe etwas vor- oder rückwärts schiebt. Die Bewegung des Gleitstückes *C* geschieht durch Drehung um die als Achse dienende conische Verlängerung von *D*; mittelst Mutter *n* wird dasselbe zur Herstellung hermetischen Verschlusses an den Deckel *dd* angepresst. Alle Verbindungsstellen sind ausserdem mit etwas Fett bestrichen. Fig. 93 verdeutlicht schematisch (mit Hinweglassung der Schrauben) die Anordnung der einzelnen Theile im Grundriss.

Fig. 92.



Bei der Prüfung des Petroleums wird Behälter *A* mit 50 ccm Wasser beschickt und die Oeffnung *o* durch das Gleitstück *C* zunächst geschlossen. Alsdann bringt man in die Kammer *B* einige Cubikcentimeter des Petroleums, schliesst die Kammer luftdicht durch Aufschrauben des mittelst Gummiringes gedichteten Deckels *p*, taucht den ganzen Apparat in Wasser, bis die Temperatur constant geworden ist, und bringt den Wasserstand in *m* durch Verschrauben des Kolbens *r* in der kleinen Stopfbüchse *l* auf den Nullpunkt. Das Gleitstück *C* wird nun so weit verschoben, dass die Unterseite der Kammer *B* mit der Oeffnung *o* correspondirt, in welchem Falle dann das Oel in den Behälter *A* fliesst und die Kammer *B* durch ein dem Oel gleiches Volumen Luft gefüllt wird. Durch die Tension der Dämpfe des eingelaufenen Petroleums erhöht sich der Druck im Inneren des Behälters, was sich durch Steigen der Flüssigkeit in der Manometerröhre *m* zeigt. Man liest auf der Millimeterscala und am Thermometer ab und erhält so die Tension der Petroleumdämpfe, welche einer bestimmten Temperatur entspricht, in Millimetern Wasser-

Fig. 93.



säule ausgedrückt. Durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur kann auf die Qualität des untersuchten Oeles geschlossen werden. Salleron und Urbain haben zur Bestimmung der Dampfspannung zwischen den Temperaturen 0 und 35° ein Petroleum verwandt, welches durch Destillation aus 2500 l Rohpetroleum gewonnen war, und welches sich frei zeigte von allen Producten, deren specifisches Gewicht weniger als 0,735 und mehr als 0,820 beträgt. Die Resultate, die sie erhielten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule	Temperatur	Dampfspannung in Millimetern Wassersäule
0	34,5	18	73
1	36	19	76
2	37,5	20	79
3	39	21	82,5
4	41	22	86
5	43	23	90
6	45	24	95
7	47	25	100
8	49	26	105
9	51	27	110
10	53	28	116
11	55	29	122
12	57	30	129
13	59	31	136
14	61,5	32	144
15	64	33	155
16	67	34	163
17	70	35	174

Diese Probe beruht auf der Voraussetzung, dass die Entflammbarkeit des Petroleums der Spannung der Dämpfe desselben proportional ist. Schon a priori jedoch muss es als wahrscheinlich bezeichnet werden, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, denn eine geringe Menge sehr leichtflüchtiger Verbindungen kann bei Erwärmung des Oeles in Folge starker Ausdehnung durch Wärme schon eine starke Spannung hervorrufen, ohne dass die Menge der betreffenden Dämpfe ausreicht, die Entflammung zu bewirken. Ausführliche Versuche, die Ref. in dieser Hinsicht angestellt, haben seine Voraussetzung, dass die Dampfspannung

nicht proportional der Entflammbarkeit ist, vollkommen bestätigt. Auch aus Untersuchungen, die Biel in neuerer Zeit veröffentlicht hat, lässt sich ein Gleiches ableiten, wie sich aus der folgenden Nebeneinanderstellung seiner mit verschiedenen Oelen erhaltenen Resultate ergiebt:

	Dampfspannung bei 35° in Millimetern Wassersäule	Entflammungspunkt
Standardöl	160	26°
Astralöl	5	48°
Kaiseröl	13	44°
Russisches Kerosin 0	201	26°
„ „ A	73	28°
„ „ B	45	30°
„ „ C	95	25°

Hiernach dürfte die Dampfspannung zwar als ein werthvolles Kriterium für Beurtheilung der Eigenschaften des Petroleums im Allgemeinen betrachtet werden, nicht aber geeignet sein, einen directen und exacten Schluss auf die Entflammbarkeit zu gestatten.

II. Apparate, bei welchen die Entflammbarkeit durch Entzündung der bei bestimmten Temperaturen entwickelten Dämpfe direct beobachtet wird. So einfach es erscheint, Petroleum in einem Gefäss zu erwärmen und dabei denjenigen Temperaturgrad zu bestimmen, bei welchem ein über das Oelniveau gebrachtes Flämmchen Entzündung der dort angesammelten Dämpfe bewirkt, so grosse Schwierigkeiten bietet die richtige Durchführung derartiger Proben. Schnelligkeit der Erwärmung, Bewegung, Quantität des Oeles, Form des Oelbehälters, Grösse und Intensität des Zündungsflämmchens, Grad der Annäherung und Zeitdauer der Wirkung des letzteren etc. sind alles Umstände, durch welche die Resultate bei Bestimmung des Entflammungspunktes erheblich beeinträchtigt werden.

Als Voraussetzungen eines richtig construirten Petroleumprüfers sind folgende Punkte hervorzuheben: vollkommen gleichbleibende Bedingungen der Bildung und Entzündung der entflammbaren Gase, also relativ gleiche Mengen des Petroleums gegenüber dem die Wärme übertragenden Medium, langsame und durch die ganze Masse des Oeles gleichmässige Erwärmung, annähernde Unabhängigkeit der letzteren von der zufälligen Grösse und Intensität der Heizflamme. Umfang und Intensität des zündenden Flämmchens, sowie seine Entfernung vom Oelniveau müssen eo ipso bei allen Versuchen gleich sein, und die Zeitdauer

der Wirkung des Zündungsmittels muss, um eine Steigerung der Dampfbildung zu vermeiden, auf ein Minimum reducirt werden. Es sind ferner die Bedingungen der Bildung entzündlicher Dämpfe möglichst denjenigen anzupassen, unter denen beim gewöhnlichen Gebrauch des Petroleums, also beim Brennen in Lampen und Herden, Unglücksfälle veranlasst werden können, so zwar, dass bei Ausführung der Probe die unter gewöhnlichen Umständen möglicher Weise vorkommenden günstigsten Bedingungen für die Dampfbildung und Explosion obwalten.

Die Apparate unterscheiden sich ihrem ganzen Princip nach sowohl durch die Art und Weise, in welcher die Entzündung der entflammbaren resp. explosiven Dämpfe zur Ausführung kommt, als auch durch die Einrichtung des Behälters, in welchem sich das zu prüfende Oel befindet. In ersterer Beziehung ist vor Allem hervorzuheben, dass bei der einen Kategorie von Apparaten die Prüfung auf die Entflammbarkeit ganz beliebig von Grad zu Grad vorgenommen werden kann, während bei den anderen Apparaten diese Prüfung bei jedesmaliger Probe nur bei einem bestimmten Temperaturgrade zur Ausführung gelangt. Bei der ersten Probe erfährt man also genau den Temperaturgrad, bei welchem das Oel entflammbare Dämpfe abgiebt, bei der letzteren dagegen nur, ob bei einem bestimmten Temperaturgrade das Oel entflammbar ist oder nicht. Wenn auch dieser letztere Prüfungsmodus zur gesetzlichen Controle des Petroleums genügend sein mag, so muss es im Allgemeinen dennoch als wünschenswerth bezeichnet werden, dass ein Apparat auf bequeme Weise zugleich auch die Feststellung des zufällig vorhandenen Temperaturgrades der Entflammbarkeit ermöglicht.

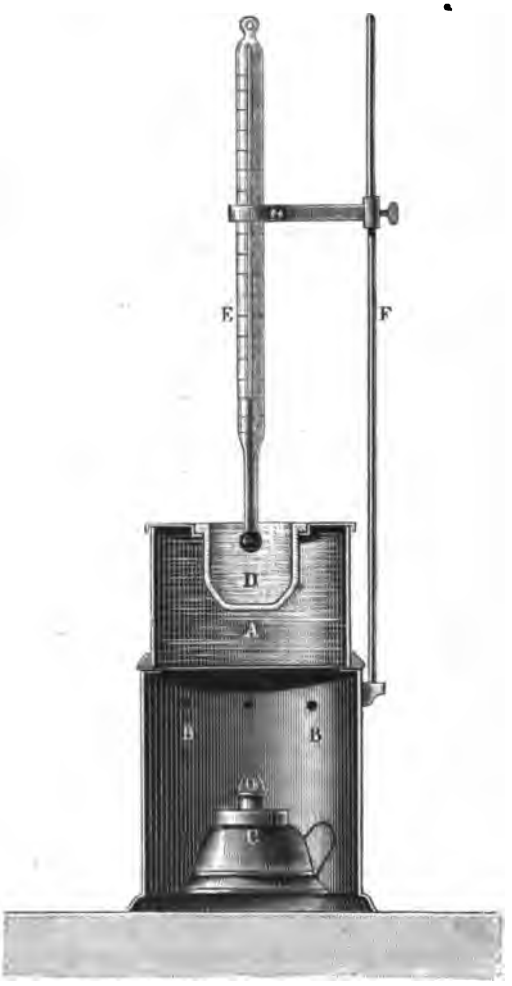
Von grösstem Einfluss auf die zu erhaltenden Resultate ist die Construction des Petroleumbehälters. In dieser Hinsicht unterscheidet man vor Allem zwischen Apparaten mit offenem und solchen mit geschlossenem Petroleumgefäss.

A) Apparate mit offenem Petroleumbehälter. Als Beispiele seien hier die Apparate von Tagliabue und von Saybolt beschrieben.

Der Petroleumprüfer von Tagliabue (Fig. 94, a. f. S.) war bis vor kürzester Zeit bei der Controle des Petroleums in den Vereinigten Staaten officiell eingeführt und wird auch jetzt noch in einigen Staaten unter verschiedenartiger Modification und Benennung benutzt. *A* ist ein Wasserbehälter, der in dem Gestell *B* stehend vermittelst der Lampe *C* erhitzt wird. Das Glasgefäss *D* dient zur Aufnahme des zu prüfenden Petroleums, während vermittelst des an der Führungsstange *F* verschiebbaren Thermometers *E* die Temperatur des Oeles beobachtet wird. Da die Resultate mit diesem Apparat von der Art und Weise der Ausführung der Probe ungemein abhängig sind, folgt hier die genaue Gebrauchsanweisung (Haltermann, Schottky): Man fülle den Behälter *A* mit Wasser, so dass der gläserne Oelbehälter *D* bis nahe an seinen Rand in das Wasser eintaucht, fülle den Oelbehälter ebenfalls beinahe bis an den Rand, senke das Thermometer so weit, dass gerade das Quecksilber-

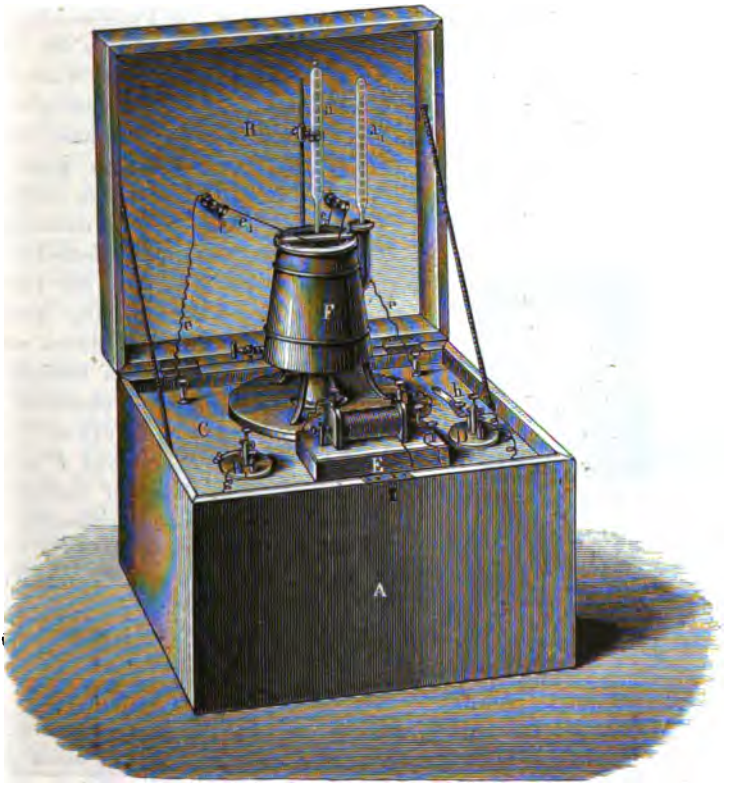
gefäss untertaucht, ein, bringe die Temperatur des Wassers und Oeles auf 60° F. (15,5° C.) und erhitze mit möglichst kleiner Spiritusflamme bis zu 90° F. (32° C.), ziehe die Lampe heraus und lasse die Temperatur bis 95° F. (35° C.) steigen. Alsdann probire man mit einem sehr fein geschnitzten Eichenholzstäbchen, welches aber nur mit einer sehr kleinen, gleichmässigen Flamme brennen darf, indem man circa 15 mm über die Oberfläche des Oeles langsam und sehr ruhig hinfährt, welche Procedur, wenn nöthig, dreimal wiederholt wird. Dabei beschreibt man einen flachen Bogen und bleibt den Rändern des Oelbehälters etwas entfernter als dem Oel; überdies sind die Ränder des Glases, nöthigenfalls durch Abwischen mit Filtrirpapier, trocken zu halten, weil sonst die anhaftende dünne Oelschicht sich leicht selbst und dadurch das Oel entzünden könnte. Sollte das über dem Oel angesammelte Gas sich nicht entzünden, so steigere man die Temperatur um einige Grade, wiederhole den vorigen Process (jedoch niemals ein Brennen des Gases forcirend) und fahre von 2 zu 2 oder 3 zu 3 Graden fort, eine Entzündung des Gases zu bewerkstelligen. Es ist sehr wesentlich bei dieser Probe, dass man unter allen Umständen nicht eher den Versuch des Entzündens anstellt, als bis das Quecksilber im Thermometer stationär geworden ist, also nicht mehr steigt. Der amerikanischen Usance nach wird auf folgende Wärmegrade geprüft: bei 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F. (40° C.), 108° F. (42° C.). Ein

Fig. 94.



sogenannter „Flash“ auf 108°F. bedingt die Feuerprobe eines Oeles von 110°. Selbst bei grösster Vorsicht und langer Erfahrung kommt es vor, dass ein Oel mit dem richtigen Entflammungspunkt (110°F.) sich in Folge eines Fehlers im Operiren schon bei 100 oder 105° entflammt, weshalb es in einem solchen Falle, um ein sicheres Urtheil fällen zu können, nothwendig ist, eine sorgfältige Controlbestimmung auszuführen. Das zu gebrauchende Eichenholz muss langfaserig und zähe sein, wo-

Fig. 95.



möglich etwas feucht, damit die Flamme gleichförmig und so klein als möglich brenne. Die Dicke des Stäbchens darf die Stärke einer grossen Stecknadel nicht überschreiten. Das Oel selbst muss durch ein noch heisses, verkohltes Stückchen Holz von den darauf befindlichen Luftbläschen sorgfältig befreit werden.

In dieselbe Kategorie von offenen Probern gehören auch die Apparate von Ernecke-Hannemann, von Lenoir, sowie die früher in England und Dänemark in Gebrauch gewesenen.

Saybolt-Tester[1]). Bei diesem Apparat, welcher in Fig. 95 (a. v. S.) mit allem Zubehör abgebildet ist, erfolgt die Entflammung der Dämpfe durch den überspringenden elektrischen Funken. *A* ist ein 40 cm langer, 38 cm breiter, 34 cm hoher Holzkasten mit Deckel *B*, *C* ein Zwischenboden, der herausnehmbar ist und auf welchen die übrigen Apparattheile aufgestellt resp. unter welchem sie beim Transport geborgen werden. DD_1 sind die Deckel zweier in dem Kasten stehenden Chromsäureelemente, *h* ist ein Stromunterbrecher in Form einer Druckfeder mit Isolirknopf, *E* ein kleiner Inductionsapparat, von welchem aus eine Leitung durch Spiralen *ee* und Messingdrähte $e_1 e_1$ zur Funkenentladung über den eigentlichen Petroleumprüfer *F* führt. Hier ist *a* das Thermometer für den Oelbehälter, a_1 ein ebensolches für das Wasserbad. Aus Fig. 96 sind die übrigen Details von *F* zu ersehen: *b* ist der gläserne Petroleumbehälter von 5 cm Höhe, *c* ein kleiner Balken aus Ebonit, durch die Messingstifte *dd* gehalten, *ff* zwei Messingstreifen, gegen die Mitte zu in Platindrähten endigend, die den Ebonitbalken durchsetzen und sich unterhalb desselben so gegenüberstehen, dass der Funken überspringen kann. Ob letzteres stattfindet, lässt sich durch ein in der Mitte des Balkens befindliches Loch von oben her beobachten.

Fig. 96.

Bei Ausführung einer Probe füllt man das Wasserbad *F* so weit mit Wasser, dass der Oelbehälter fast bis zum Rande eintaucht, erwärmt bis auf 100° F. (38° C.) und nimmt die Lampe weg. Man füllt nun den Oelbehälter bis ca. 3 mm unter den Rand mit Oel, wischt das Oel vom Rande mittelst Filtrirpapiers weg, entfernt eventuell vorhandene Luftblasen, setzt sorgfältig in das Bad ein und senkt das Thermometer so in das Oel ein, dass das Quecksilbergefäss noch gerade bedeckt ist. Sobald die Temperatur des Oeles auf 90° F. (32° C.) gestiegen ist, lässt man durch einen ganz kurzen Druck auf den Knopf des Stromunterbrechers den Funken überspringen und wiederholt, nachdem man die Lampe wieder untergesetzt hat, das Ueberspringen von 2 zu 2° oder 3 zu 3° F. so lange, bis Entflammung eintritt. Die Temperatur des Oeles soll beim Einsetzen in das Wasserbad nicht unter 55° F. (12½ C.) und nicht über 70° F. (21° C.) betragen. Bei Oel mit 110° F. (43,3° C.) Entflammungspunkt und darüber prüft man bei 90° F. (32° C.), 95° F. (35° C.), 100° F. (38° C.), 104° F.

[1]) Zu beziehen durch Lockwood Broth. and Holly, New-York, 52, Beaverstreet.

(40° C.), 108° F. (42° C.), 110° F. (43,3° C.), 112° F. (44,5° C.) und 115° F. (46° C.); bei Oel von 120° F. (48,8° C.) und aufwärts prüft man bei 100° F. (38° C.), 105° F. (40,5° C.), 110° F. (43,3° C.), 115° F. (46° C.), 118° F. (47,7° C.), 120° F. (48,8° C.), 122° F. (50° C.), 125° F. (51,6° C.).

Die leichte Ueberwachung des Apparates ermöglicht es, mehrere Proben neben einander auszuführen und selbstverständlich lassen sich auch mittelst eines Inductionsapparates bei Anbringung der nöthigen Verbindungs- und Unterbrechungsvorrichtungen die Funken für mehrere und zu gleicher Zeit functionirende Apparate erzeugen.

Wie alle Petroleumprüfer mit offenem Oelbehälter zeigt auch der sonst sehr exact functionirende Saybolt-Tester den Missstand, dass er den Entflammungspunkt zu hoch angiebt. Es erklärt sich dies leicht durch die Fortführung der aus dem Oel getretenen Dämpfe durch den vom Apparat aufsteigenden warmen Luftstrom und durch sonstige zufällige Luftbewegungen. Ein zu hoher Entflammungspunkt wird auch erhalten, wenn man das Oelniveau einige Millimeter niedriger hält. Aber selbst wenn man die vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, differiren die Resultute mit ein und demselben Oel unter sich nicht unerheblich; nach zahlreichen Versuchen, die vom Ref. angestellt worden sind, um etwa 2° C.

B) Apparate mit geschlossenem Oelbehälter. Diese Apparate liefern jedenfalls zutreffendere Resultate insofern, als sich die ganze Construction derselben mehr den Einrichtungen einer Lampe nähert. Das Petroleum befindet sich in denselben unter ganz ähnlichen Bedingungen wie im Behälter einer Petroleumlampe, es entwickeln sich allmälig brennbare Dämpfe, die sich im leeren Theil des Gefässes ansammeln, mit Luft vermischen und beim Entzünden explodiren. Die Resultate in diesen Apparaten sind auch unter sich übereinstimmender, da die Oeldämpfe meist gar nicht der Fortführung durch den warmen Luftstrom oder anderweitigen zufälligen Luftbewegungen ausgesetzt sind. Als Beispiele seien hier die Apparate von Abel, Bernstein, Braun, vom Ref., von Heumann, Victor Meyer, Haass und von Beilstein beschrieben.

Apparat von Abel[1]). Dieser Apparat ist seit 1882 im Deutschen Reich für die amtliche Controle des Petroleums eingeführt und in Fig. 97 bis 100 (a. f. S.) abgebildet[2]). Seinem Princip nach besteht er in einem mittelst Wasserbad erwärmten, durch Deckel verschlossenen Petroleumbehälter, in welchen das zu prüfende Petroleum bis zu einer bestimmten Marke eingefüllt ist. Durch den Deckel taucht ein Thermometer in das Petroleum ein; ausserdem zeigt derselbe Oeffnungen, welche vermittelst eines Schiebers geöffnet und geschlossen werden können. Durch ein kleines Treibwerk geschieht die Bewegung des Schiebers selbst-

[1]) Zu beziehen in deutscher, vorgeschriebener Form von A. Pensky, Berlin S. W., Wilhelmstr. 124; in englischer Form durch Ch. Normann, 166 Moxly Road, Plumstead in England.

[2]) Chem. Ztg. 1882, S. 446.

thätig und durch die gleiche Bewegung wird jedesmal das Flämmchen einer kleinen in Zapfen hängenden Lampe so nach abwärts bewegt, dass das kleine Zündflämmchen derselben gerade in die mittlere Oeffnung geführt wird, während der Schieber zurückgezogen ist. Das Zündflämmchen kommt also jedesmal mit dem Petroleumdampf in Berührung, zieht sich aber nach jedesmaliger Berührung zurück, während sich zu gleicher Zeit die Oeffnungen durch den Schieber schliessen. Dies wiederholt man so oft, bis Entflammung eintritt. *G* ist der Petroleumbehälter aus Messing, daran der Messingring *r* mit den beiden Knöpfen *K* zum Aus-

Fig. 97.

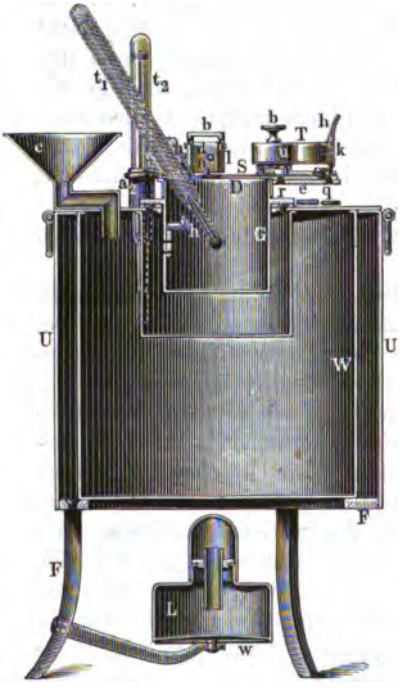


Fig. 98.

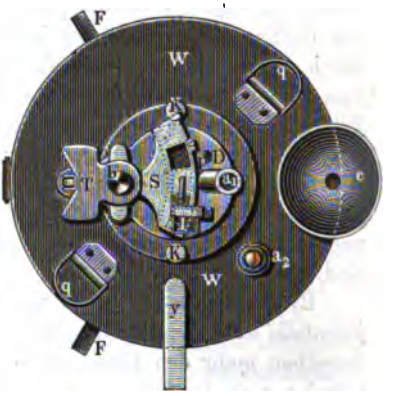
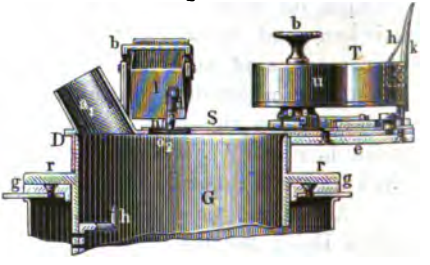


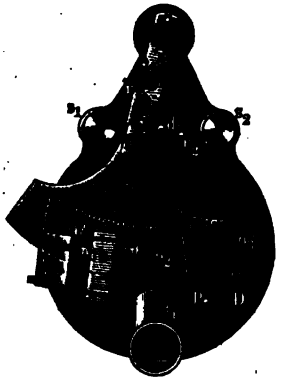
Fig. 99.



heben von *G*; der spitze Zacken *h* dient als Niveaumarke für das einzufüllende Petroleum. *D* ist der übergreifende Deckel, dessen nähere Einrichtung aus Fig. 98 bis 100 hervorgeht. An die kreisförmige Deckelscheibe schliesst sich eine Verlängerung mit Drehzapfen für den Drehschieber *S*, unten sind die beiden Säulchen s_1 und s_2 zur Befestigung des Triebwerkes *T* daran befindlich. Zum Schutz vor strahlender Wärme ist die Verlängerung unten mit Ebonit *e* bekleidet. Dem Ansatz gegenüber befindet sich der Rohrstutzen a_1 zur Aufnahme des Thermometers t_1, daneben der Bügel *b* zur Aufnahme des in zwei Zapfen eingehängten Lämpchens *l* mit Zündflämmchen und Metallstift, dabei eine weisse

Perle p zu 3,75 mm Durchmesser, welche als Grössenmaass für das Zündflämmchen dient. In der Deckelplatte D sind drei viereckige Löcher o_1, o_2, o_3 eingeschnitten, mit welch letzteren zwei Oeffnungen des Drehschiebers S durch Drehung in Correspondenz gesetzt werden können. — Das Triebwerk T ist dazu bestimmt, selbstthätig eine langsame und gleichmässige Bewegung des Drehschiebers S derart zu bewirken, dass die nach und nach eintretende Oeffnung der Löcher o_1, o_2, o_3 gerade 2 Secunden dauert und dass zum Schluss Schieber S schnell wieder in seine Anfangslage zurückschnellt und die Löcher verschliesst. W ist ein Wasserbehälter aus zwei Metallcylindern mit flachem Boden; der innere Cylinder muss aus Kupfer, der äussere sowie der Boden können auch aus Messing angefertigt sein. Der ringförmige Raum zwischen beiden Cylindern ist oben durch eine hart angelöthete Ringplatte aus Kupfer abgeschlossen; es bleibt also nur der innere Cylinder oben offen, so dass der Petroleumbehälter G eingesetzt werden kann;

Fig. 100.



g ist ein nach innen etwas überstehender Ebonitring zur Verhinderung der Wärmeleitung. Die Deckelplatte des Behälters W trägt ferner noch den Rohrstutzen a_2 zur Aufnahme des Thermometers t_2, ferner den Trichter c zum Einfüllen des Wassers in W; durch Röhre y wird das überschüssige Wasser abgeleitet. F ist der Dreifuss, auf welchem Behälter W aufsitzt, U ein unten offener, oben geschossener Blechmantel aus Kupfer oder Messing, L eine Spirituslampe, auf Platte w an Fuss F befestigt. Die Scala des für die Messung des Petroleums bestimmten Thermometers t_1 ist in halbe Grade getheilt und geht von + 10 bis + 35°, das Thermometer t_2 für das Wasserbad zeigt dagegen nur ganze Grade und geht von + 50 bis + 60°, Theilstrich 55° ist roth angezeichnet. Endlich ist dem Prober noch eine Glaspipette zum Einfüllen des Petroleums, sowie eine Lehre (Profil-Maassstab) zum Controliren der Dimensionen des Apparates beigegeben und das Ganze ist in einen Holzkasten eingeschlossen. In dem Deckel des letzteren lässt sich ein Metallbarometer anbringen.

Bei auszuführender Probe hat man den Apparat in möglichst zugfreiem Raume von mittlerer Zimmertemperatur aufzustellen und das Petroleum in geschlossener Flasche in demselben Raume so lange vorher aufzubewahren, dass es die Temperatur desselben angenommen hat. Das Wasser wird mittelst der Spirituslampe auf 54,5 bis 55° (rothe Marke) gebracht, das Petroleum in G so weit mittelst der Pipette sorgfältig eingefüllt, dass gerade noch die oberste Spitze von h etwas herausragt. Sofort muss dann der Deckel D aufgesetzt und Petroleumgefäss G in den Behälter W, ohne das Petroleum zu schütteln, eingesetzt

werden. Man beseitigt die Spirituslampe und gleicht, falls die Temperatur des Wassers über 55° gestiegen sein sollte, durch Nachguss kalten Wassers aus. Nähert sich die Temperatur des Petroleums (Thermometer t_1) dem zu erwartenden Entflammungspunkt, so wird das Zündflämmchen an *d* angesteckt und mittelst eines Stiftes auf die Grösse der daneben befindlichen Perle *p* eingestellt; desgleichen wird das Triebwerk *T* durch Drehung des Knopfes *b* aufgezogen; hat nun das Petroleum den für Beginn des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erreicht, so drückt man mit der Hand gegen den Auslösungshebel *h*, worauf der Drehschieber sich in Bewegung setzt, die Löcher im Deckel auf zwei Secunden in Communication bringt, also öffnet, während gleichzeitig das Flämmchen durch Anschlagen des Stiftes *n* an das in Zapfen aufgehängte, also pendelnd bewegliche Lämpchen *l* sich der mittleren Oeffnung, bezw. der Oberfläche des Petroleums nähert. Mit dem Drehschieber geht auch das Lämpchen sofort wieder zurück. Man wiederholt nun diese Operation jeden halben Grad so oft, bis eine durch plötzlichen blauen Lichtschein kenntliche Entflammung eintritt. Derjenige Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung mit deutlicher Entflammung in Bewegung gesetzt worden war, bezeichnet den Entflammungspunkt des Petroleums. Dieser Versuch wird jetzt sofort mit einer neuen Portion Petroleum wiederholt. Petroleumbehälter, Thermometer und Gefässdeckel werden zuvor mit einem Tuch ausgetrocknet, ersterer auch durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlt. Ergiebt sich eine Differenz von 1° oder mehr, so muss eine dritte Probe gemacht und das Mittel aus diesen drei Bestimmungen genommen werden.

Da nach den Untersuchungen im Kaiserlichen Gesundheitsamt der Entflammungspunkt von dem Luftdruck bezw. Barometerstand abhängig ist, so reducirt man bei genauen Bestimmungen noch auf Normalbarometerstand, wozu nebenstehende Umrechnungstabelle dient. Man liest während der Probe den jeweiligen Barometerstand ab und sucht in der diesem Barometerstand entsprechenden Verticalspalte diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkt am nächsten kommt. In der Zeile, in der die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Verticalspalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (fett gedruckt). Die Zahl, bei welcher obige Zeile und Spalte zusammentreffen, bedeutet den auf normalen Barometerstand reducirten Entflammungspunkt.

Hat man z. B. gefunden: Entflammungspunkt 21°, Barometerstand 745 mm, so ergiebt sich aus der Tabelle ein Entflammungspunkt von 21,5°. Bei zwei oder drei Proben muss das Mittel genommen werden. Beträgt dies z. B. 21,46°, so wird auf 21,5° abgerundet und desgleichen wird auch der Barometerstand auf eine der Spaltenzahlen abgerundet. War er z. B. 739, so geht man in Spalte 740 und sucht darin diejenige Gradangabe, welche 21,5° am nächsten kommt, d. i. 21,3°, alsdann in derselben Zeile der Spalte bei 760 die entsprechende corrigirte Grad-

Umrechnungs-Tabelle

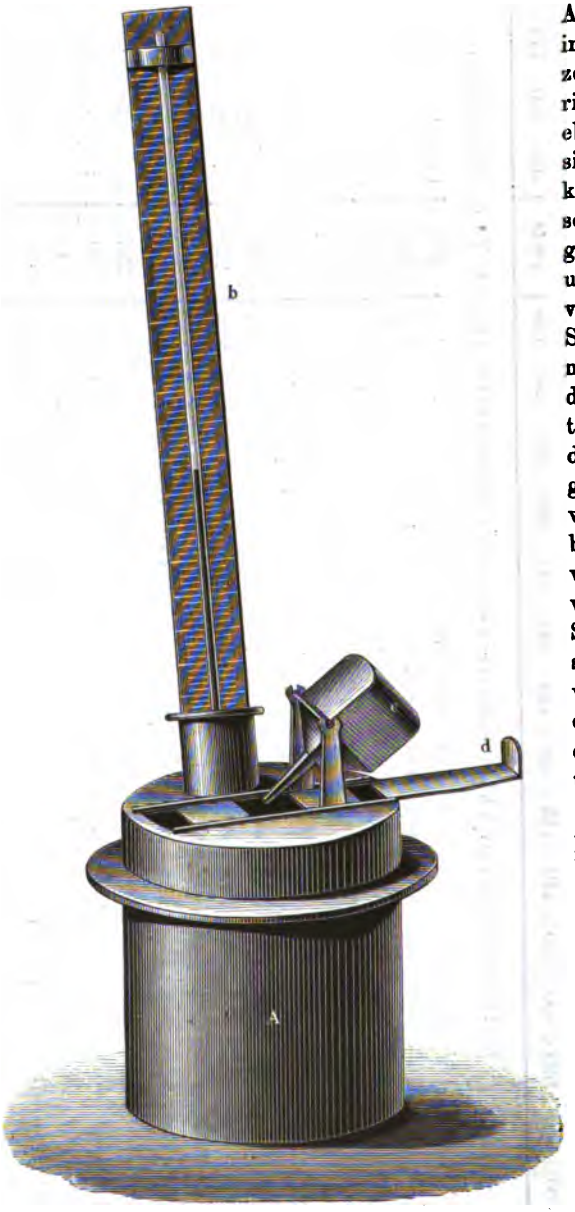
zur

Ermittelung des maassgebenden Entflammungspunktes und zur Umrechnung des bei irgend einem Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt.

Barometerstand in Millimetern.																			
685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	**760**	765	770	775	780	785
Entflammungspunkte nach Graden des hunderttheiligen Thermometers.																				
16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18 5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18.8	19 0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19 5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	**25,0**	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

angabe, d. i. 22,0°. Diese corrigirte Gradzahl ist bei amtlicher Controle des Petroleums maassgebend; sie darf nicht weniger als 21° betragen.

Fig. 101.



Bei dem in England eingeführten Abel-Apparat, der im Grossen und Ganzen die gleiche Einrichtung wie der eben beschriebene besitzt, befindet sich kein Triebwerk zum selbstthätigen Bewegen des Schiebers und der Zündlampe; vielmehr wird der Schieber, wie aus nebenstehender bloss den Petroleumbehälter *A* verdeutlichenden Fig. 101 hervorgeht, durch Griff *d* vor- und rückwärts bewegt. Bei der Bewegung nach rückwärts schlägt ein Stift an die Lampe *c*, so dass sie sich nach vorn neigt und mit der Zündflamme in die mittlere Oeffnung taucht.

Ein Petroleumprober, welchen Verf. (Engler) im Anschluss an den in voriger Auflage beschriebenen Naphtometer von Parrish construirt hat, ist Fig. 102 bis 104[1]) abgebildet. *A* ist der Wasserbehälter, be-

[1]) Fresenius, Zeitschrift Bd. 20, S. 1.

stehend aus einem 14 cm hohen und ebenso weiten Gefäss aus Messing oder Kupfer und dem Einsatz *BB*, welche beide oben durch den hermetisch aufsitzenden Deckel mit einander verbunden sind; *a* ist der Einfülltrichter, *b* das Abflussrohr für das Wasser. Der Petroleumbehälter *C* hängt derart in *BB*, dass zwischen beiden ein Luftraum frei bleibt; auch ist der Rand von *C* mittelst Ebonitring vor directer metallischer Berührung und zu starker Wärmeleitung von *BB* aus geschützt; *q* ist das Thermometer, *E* ein kleiner Glascylinder, der durch Drehung um Scharnier *s* über den kleinen Ansatz des Deckels gestülpt werden kann. Fig. 103 und 104 zeigt die einzelnen Theile des Deckels. *mm*

Fig. 102.

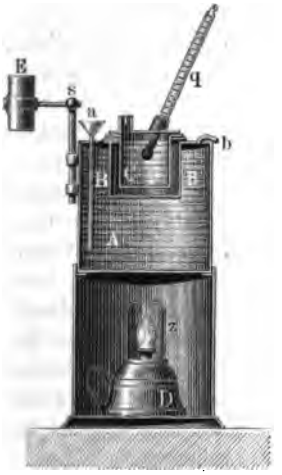


Fig. 103.

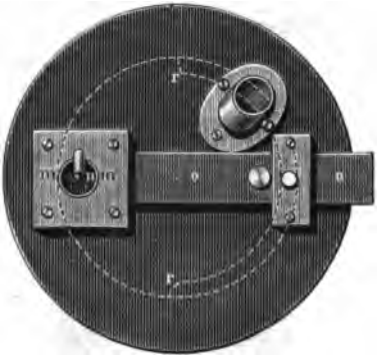
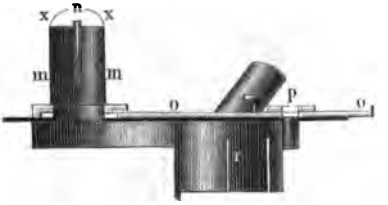


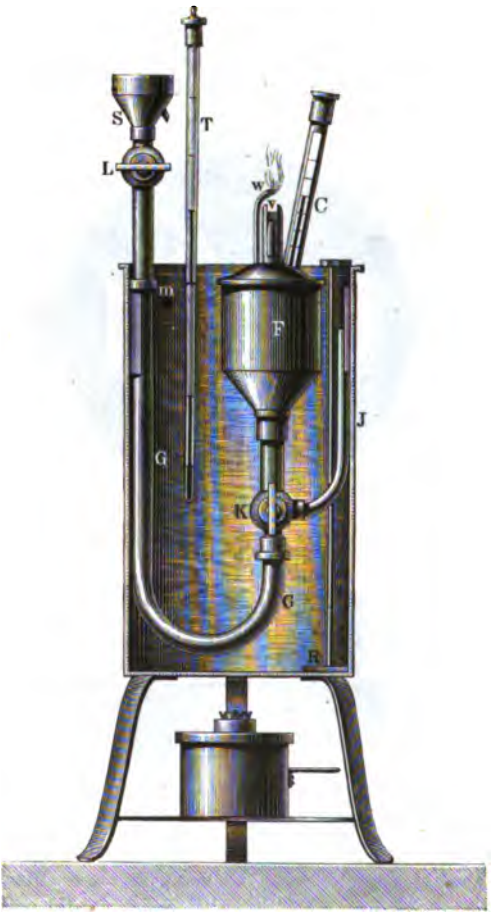
Fig. 104.



ist ein kleiner Rohrstutzen mit Dochtdille *n*, welche seitlich eintritt, *oo* ein Schieber zum Verschliessen bezw. Oeffnen von *mm* und des Loches *p*, *r* ein an den Deckel angelöthetes halbringförmiges Blech, welches bei aufgesetztem Deckel in das Oel eintaucht, so dass die während jedesmaligen Entflammungsversuches durch *p* eintretende Luft in den durch jenes Blech und die Gefässwandung gebildeten ringförmigen Raum treten muss, um von hier aus durch eine Anzahl von Schlitzen von allen Seiten über das Oelniveau gegen *mm* zu streichen und die Oeldämpfe zu dem Flämmchen bei *n* zu führen; *xx* und *zz* sind Visirdrähte, deren Spitzen die Höhe des Oelflämmchens und der Spiritusflamme angeben.

Gebrauchsanweisung. Man füllt *A* bis zum Ausfluss bei *b* mit Wasser, den Oelbehälter bis zur Einfüllmarke mit Oel, setzt den Deckel mit geschlossenem Schieber *o o* auf, stülpt *E* über den Ansatz *m m*, entzündet zunächst die Spiritusflamme, alsdann, während das Thermometer noch mehrere Grade unter der muthmaasslichen Entflammungstemperatur zeigt, das Flämmchen bei *n* und beginnt mit dem Proben. Dabei zieht man Schieber *o o* zurück, lässt 5 Secunden offen und verschliesst dann rasch wieder. In dieser Weise wird von Grad zu Grad fortgefahren, bis Entflammung eintritt und durch die dabei stattfindende Luftbewegung das Flämmchen bei *n* erlischt. In diesem Moment wird die Entflammungstemperatur abgelesen. Bei sofortigem Weiterproben hat man durch *a* nur so lange kaltes Wasser nachzufüllen, bis das warme bei *b* abgelaufen ist, das Petroleumgefäss mit frischem Oel zu beschicken u. s. f.

Fig. 105.



Bernstein'scher Petroleumprüfer[1]). Bei diesem Apparat (Fig. 105) befindet sich das Petroleum in einem abgeschlossenen Behälter *F*, der seinerseits vermittelst Wasserbad erwärmt wird und aus dem die gebildeten Dämpfe durch Wasserdruck verdrängt werden. Im aufzuschraubenden Deckel des Petroleumbehälters sind zwei von dem zu untersuchenden Petroleum gespeiste Dochte *w* und *v* senkrecht über einander angebracht, von welchen der obere *w* nach erfolgter Erwärmung des Oeles angezündet wird. Ausserdem befindet

[1]) Alexander Bernstein, Civilingenieur in Berlin.

sich im Deckel das Thermometer *C*, dessen Quecksilbergefäss in das Oel eintaucht. Der trichterförmige Boden des Petroleumbehälters communicirt durch die gebogene Röhre *G G* und die Hähne *K* und *L* mit dem Trichter *S*; ausserdem kann *S* durch Verstellung des doppelt durchbohrten Hahnes *K* mit Rohr *J* in Communication gebracht werden. *R* ist ein Rührer, *T* ein Thermometer für das Wasserbad, *m* die Marke, bis zu welcher das Wasser eingefüllt wird.

Bei Ausführung einer Probe nehme man den Petroleumbehälter aus dem Wasserbad, fülle letzteres bis zur Marke mit Wasser und erwärme dasselbe auf diejenige Temperatur, z. B. 35°, welche dem Entflammungsminimum entspricht und erhalte die Wassertemperatur durch Gebrauch des Rührers gleichmässig. Während dessen schraube man den Deckel vom Petroleumbehälter ab, stelle Hahn *K* horizontal, *L* vertical. Mittelst eines beigegebenen Maassfläschchens wird nun die richtige Menge Petroleum in *F* eingefüllt, der Deckel wieder aufgeschraubt und Wasser durch *S* eingegossen, bis es oben aus *J* ausfliesst. Hahn *K* wird nun senkrecht, Hahn *L* horizontal gestellt, der ganze Apparat in das Wasserbad eingesetzt und Trichter *S* bis zum seitlichen Ausflussröhrchen mit Wasser gefüllt. Das Petroleum erwärmt sich und die dadurch bewirkte Abkühlung des Wassers wird durch Wiedererwärmen auf 35° ausgeglichen, bis Wasser und Petroleum die gleiche Temperatur erreicht haben. Nun wird Docht *w* angezündet und Hahn *L* geöffnet (senkrecht gestellt), worauf das Wasser aus Trichter *S* nach *F* drückt und von hier die gebildeten Petroleumdämpfe durch das kleine, um den unteren Docht befindliche Röhrchen hinaustreibt. Entzündet sich hierbei der untere Docht von dem oberen aus, so liegt das Entflammungsminimum unter der betreffenden Temperatur, hier also 35°, und das Petroleum ist nicht zulässig. Nach jedem Versuch wird der Petroleumbehälter mit kaltem Wasser ausgespült.

Dieser Apparat giebt bei sorgfältigem Arbeiten nach vom Ref. damit ausgeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate, hat aber den Nachtheil, dass er bei einmaliger Probe nur erkennen lässt, ob bei der bestimmten Temperatur Entflammung eintritt oder nicht. Die Feststellung des Entflammungspunktes ist dadurch, da man für jede Bestimmung wieder frisch füllen muss, umständlich und zeitraubend. Wenn es sich dagegen nur darum handelt, festzustellen, ob ein Petroleum zulässig ist oder nicht, so ist der Apparat recht brauchbar und zuverlässig.

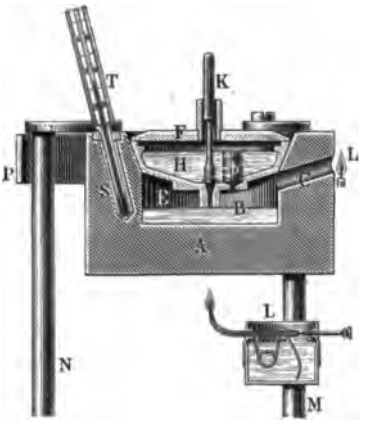
Der Petroleumprober von O. Braun[1]) beruht auf ähnlichen Principien. In Fig. 106 (a. f. S.) bedeutet *A* einen 6 kg schweren Block aus Gusseisen oder Kupfer, in welchen eine Höhlung *BE* von 75 mm Durchmesser und 45 mm Tiefe eingedreht ist; *H* ist ein in die conische Erweiterung eingeschliffenes Gefäss aus Bronce mit Glasdeckel *F*, in welchem eine kleine, durch Kork *K* verschliessbare Oeffnung sich befindet.

[1]) Chem. Ztg. 1882, S. 384.

Im Boden von *H* ist ein kleiner Hohlcylinder *b* befestigt. *L* ist eine am Fuss *M* befestigte Lampe, welche gedreht und so hoch geschraubt werden kann, dass deren Flamme gerade vor die Oeffnung *C* zu stehen kommt. Thermometer *T* steckt in einer Bohrung *S*, die mit Petroleum gefüllt ist.

Bei Ausführung einer Probe wird Glasdeckel *F* weggenommen, werden 25 ccm Petroleum in *H* eingegossen, bis etwas Oel in den kleinen Ueberlaufcylinder *b* tritt, aus dem man dasselbe mittelst Pipette wieder heraus nimmt. Jetzt wird Stöpsel *K* gehoben, worauf die ersten 25 ccm nach *B* ablaufen, wieder 25 ccm in *H* eingegossen und der Glasdeckel aufgelegt. Nach drei bis fünf Minuten hat das Oel in *B* die Temperatur des Blockes *A* angenommen. Zehn Minuten, nachdem man das Oel heruntergelassen hat, dreht man das Flämmchen vor *C* und zieht den Stöpsel *K*, worauf das Oel von *H* nach *B* fliesst; die Dämpfe von hier werden verdrängt, um sie der Zündflamme zuzuführen. Ist ein explosives Gemisch gebildet, so erlischt die Famme durch die plötzliche Verbrennung. Auch dieser Apparat gestattet immer nur die Prüfung bei einer bestimmten Temperatur wie der Bernstein'sche. Im Uebrigen ist er sinnreich und einfach construirt.

Fig. 106.



Braun hat noch einen auf ähnlichem Princip beruhenden Apparat aus Glas construirt, bei welchem die Dämpfe durch das Wasser des Wasserbades verdrängt werden.

Apparat von Engler[1]). Derselbe schliesst sich seinem Princip nach, Entzündung der Petroleumdämpfe durch den elektrischen Funken, theilweise dem Saybolt-Tester an, unterscheidet sich aber von diesem durch das abgeschlossene Oelgefäss, sowie durch die sonstigen Einrichtungen des letzteren und der Heizvorrichtungen. Fig. 107 ist der Apparat im Aufriss, Fig. 108 um 90° gedreht im Verticalschnitt abgebildet. *A* ist ein kupfernes Wasserbad (oberer Durchmesser 15, unterer 18 cm, Höhe incl. Fuss 15 cm), *B* das dazu gehörige Spirituslämpchen. Auf dem Wasserkessel befindet sich ein Deckel mit rundem Ausschnitt, in welchen das circa 10 cm weite, 12 bis 14 cm hohe Glasgefäss *CC* gerade hineinpasst, getragen durch ein an den Deckel genietetes Drahtkreuz; auf dem letzteren aufsitzend, taucht es 4 cm in das Wasserbad ein. Oben ist *CC* durch den ringförmigen, übergreifenden Deckel *mm* verschlossen; der kleine

[1]) Zu beziehen durch Mechaniker Nolten, Karlsruhe i. B.

daran angebrachte Rohrstutzen *n* dient zur Befestigung eines Thermometers. Der eigentliche Behälter für das zu prüfende Oel besteht aus dem 5,5 cm lichtweiten, 10 cm hohen cylindrischen oder nach unten zu schwach conisch verlaufenden Glasgefäss *D*, dessen umgebogener Rand auf Ring *mm* aufruht, und welches ungefähr in seiner Mitte eine Einfüllmarke für das Oel eingeätzt zeigt; ein übergreifender Messingdeckel *o* (kann auch ein Ebonitdeckel sein) verschliesst dasselbe derart, dass der Rand des Deckels nicht zu fest an dem des Glascylinders anliegt, damit bei ausnahmsweise sehr heftiger Explosion dieser Deckel abgeschleudert werden kann, ohne dass das Gefäss selbst zerschmettert wird. Derselbe ist Fig. 109 (a. f. S.) in vergrössertem Maassstabe abgebildet und hat folgende Vorrichtungen: einen Flügelrührer *p*, vermittelst des kleinen

Fig. 107.

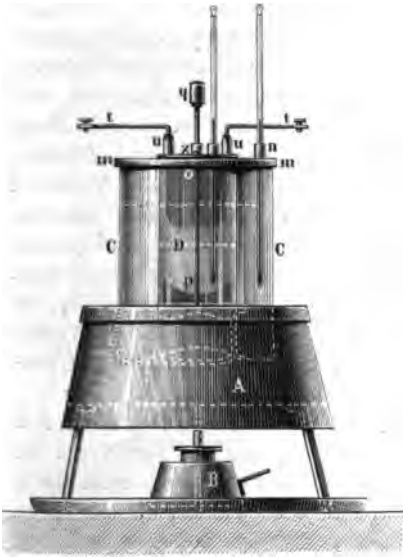
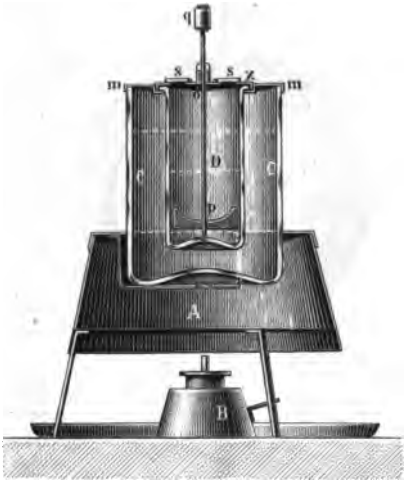


Fig. 108.



Griffs *q* zu bewegen, einen kleinen Rohrstutzen *r* zum Befestigen des Thermometers, zwei an Scharnieren bewegliche Klappen *ss*, welche durch die bei jedesmaliger Probe stattfindende Explosion aufgeschlagen werden, dabei mit den hervorstehenden Knöpfen $s_1 s_1$ an den Rührer *pq* anschlagen und zurückfallen. Endlich sind *tt* zwei starke Messingdrähte, die man mittelst Klemmschräubchen mit einem Funkengeber in Verbindung setzt; sie dringen durch die beiden möglichst starken Ebonitpfropfen *uu* durch den Deckel hindurch und endigen in Form eingeschraubter Platinspitzen $^1/_2$ bis $^2/_3$ cm über dem Oelniveau und in einer Entfernung von 1 mm von einander. Zur Erzeugung des Funkens genügt ein Chromsäureelement mit kleinem Inductionsapparat, der ungefähr 3 bis 8 mm Funkenlänge zeigt. Ein zu kräftiger Inductionsstrom hat

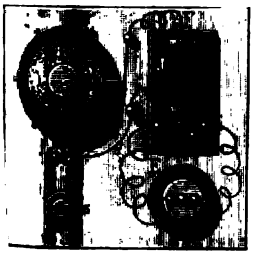
bilden, die auch nach dem Herausnehmen des ganzen Apparates aus einem zur Erwärmung dienenden Luftbad die Temperatur des Petroleums noch einige Zeit constant erhält. Auch dieser Schutzcylinder ist oben mit einer Fassung versehen, deren Einrichtung aus Fig. 112, in welcher der Apparat von oben abgebildet ist, hervorgeht. Es sind *rrr* drei mit Knöpfen versehene Stifte, welche als Führung für die mit entsprechenden Schlitzen versehene drehbare Scheibe dienen. Dreht man die Scheibe nach der einen Richtung, so werden (wie aus der Fig. 112 leicht ersichtlich) die drei Knacken derart vorgeschoben, dass sie als Träger für den inneren Cylinder dienen, während sie sich bei Drehung nach entgegengesetzter Richtung zurücklegen und das Abnehmen des Mantels von dem inneren Cylinder ermöglichen. Zur Erwärmung des Apparates dient ein kupfernes Luftbad, welches zur Verhütung von Wärmestrahlung mit einer Thonplatte bedeckt ist und mittelst Spirituslampe erwärmt wird. Ueber der Thonplatte ist ein an beiden Enden offener, 8 bis 9 cm weiter und 18 cm hoher Glascylinder in messingenem Gestell derart befestigt, dass er mittelst Klemmschraube höher oder tiefer gestellt werden kann, so dass, entsprechend dem unten frei bleibenden Schlitz, die warme Luft rascher oder langsamer durch den Cylinder strömt. Hängt man den Fig. 111 abgebildeten Apparat in einen solchen Glascylinder — derselbe ist für diesen Zweck mit einem durchbrochenen Einsatzring versehen —, so hat man es durch Verstellen desselben, sowie der Lampe unter dem Luftbad, vollkommen in der Hand, eine beliebig langsame Erwärmung des Oeles im inneren Cylinder zu bewirken. Ein im äusseren Glasmantel angebrachtes zweites Thermometer lässt auch hier die Temperatur beobachten.

Der Apparat zur Erzeugung des Funkens schliesst sich in seiner Einrichtung dem zuerst von Saybolt angewendeten an. Anstatt zweier Chromsäureelemente ist nur eines vorhanden, an Stelle des besonderen Stromunterbrechers ist die Zinkplatte nach Art einer Federwage zum momentanen Eintauchen in die Chromsäure eingerichtet. Nach jedem Druck wird das Zink durch die vorhandene Feder wieder aus der Flüssigkeit herausgehoben. Da ausserdem vor jedesmaligem Uebersprungen des Funkens der Apparat wegen des Schüttelns aus dem Digestor herausgehoben und dann in Verbindung mit den Polenden des Inductionsapparates gesetzt werden muss, was ein sehr oft wiederholtes Ein- und Ausschrauben der Poldrähte nothwendig machen würde, so endigen die Drähte des Inductionsapparates in Form von zwei in ein Brett eingelassenen Messingstreifen. Stellt man den Probecylinder derart auf diese Messingstreifen, dass die an dessen Fuss befindlichen Messingplättchen (*nn*, Fig. 111) mit denselben in Contact kommen, so ist die Leitung hergestellt und beim Eintauchen der Zinkplatte springt der Funken über. Aus der schematischen Darstellung in Fig. 113 ergiebt sich die vollständige Anordnung des Apparates sammt Hülfsvorrichtungen von oben gesehen. *A* ist der Fig. 111 abgebildete Prüfungsapparat, *B* das Luft-

bad, *E* das Chromsäureelement, *J* der Inductionsapparat, bei *M* sind die damit verbundenen und in das Brett eingelassenen Messingstreifen angedeutet.

Bei Ausführung der Probe füllt man den inneren Cylinder mit dem zu prüfenden Oel bis zu einer vorhandenen Marke an, setzt den Schutzmantel *S S* auf, hängt das Ganze in den Digestor (*B*, Fig. 113) und erwärmt so langsam, dass die beiden Thermometer nie mehr als 5° Differenz zeigen. Ist die Temperatur, bei der man prüfen will, erreicht, so wird *A* wieder aus dem Digestor herausgenommen und unter festem Andrücken des Klappendeckels tüchtig geschüttelt. Durch festes Aufstellen des Cylinders lässt sich ein zwischen den Polspitzen event. hängen gebliebener Oeltropfen leicht beseitigen. Man stellt nun den Apparat auf die Elektrodenstreifen *M* so auf, dass die Leitung hergestellt ist, lässt zum Absetzen des Oelstaubes eine Minute ruhig stehen, notirt die Temperatur und lässt nun den Funken durch Niederdrücken des Knopfes an Element *E* eine Secunde lang übertreten. Findet dabei noch keine Entflammung unter Aufklappen des Deckels statt, so wird die Erwärmung wiederholt und damit von 1 zu 1° oder 2 zu 2° so lange fortgefahren, bis die Entzündung eintritt. Selbstverständlich muss man vor Wiederbenutzung des Apparates den Oelbehälter jedesmal vollständig abkühlen lassen.

Fig. 113.



Bei den Apparaten von Stoddard (Ber. d. D. chem. Ges. XV, S. 2555), Liebermann (Fresen. Zeitschr. XXI, S. 321) und Beilstein (Fresen. Zeitschr. XXII, S. 309) wird Luft durch das in Erwärmung begriffene Petroleum hindurch geleitet und mit dem über dem Petroleumspiegel befindlichen Gemisch von Dampf und Luft der Zündungsversuch ausgeführt. Stoddard leitet die Luft continuirlich durch das Oel, was weniger genaue Resultate ergiebt, Liebermann nur von Zeit zu Zeit, desgleichen Beilstein. Des letzteren Apparat ist der vollkommenste und sei deshalb hier beschrieben. Fig. 114 (a. f. S.) ist *A* ein 35 mm weiter, 175 mm hoher Glascylinder mit Marken bei 60 und bei 70 mm über dem Boden. Bis zur unteren Marke wird Petroleum eingegossen; *b* ist ein Messingrohr, durch welches Luft eingeleitet wird und welches unten in Gestalt einer kleinen Brause *c* endigt; *t* ist ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäss bis in die Mitte des Petroleums reicht. Dieser Apparat wird in ein langsam zu erwärmendes Wasserbad gestellt (pro 2 bis 3 Minuten je 1° Temperatursteigerung) und bei jeder Wärmezunahme um 1° fünf Secunden lang Luft so stark durchgepresst, dass der Schaum bis zum oberen Theilstrich steigt. Gleichzeitig hält man ein Flämmchen an die Mündung des Apparates. Der erste Versuch ist immer nur ein Vorversuch und muss unter Beginn der Lufteinleitung

bei der zuerst ermittelten Entflammungstemperatur wiederholt werden. Bei genügend langsamer Erwärmung differiren die Resultate höchstens um $^1/_4$ Grad.

Umfangreiche Untersuchungen, welche Verfasser in Gemeinschaft mit Haass durchgeführt hat (Fresen. Zeitschr. XX, S. 1), haben ergeben, dass, was übrigens vorauszusehen und theilweise auch schon bekannt war, ein und dasselbe Petroleum in verschiedenen Petroleumprobern geprüft, ungemein abweichende Entflammungspunkte ergiebt. Gegenüber allen übrigen damals gebräuchlichen Apparaten ergab der Abel'sche die niedrigsten Entflammungspunkte. Der Dänische Apparat zeigte um 4 bis 10°, der elektrische Apparat von Engler um 5 bis 7°, der Naphtometer (Parrish-Engler) um 5°, der geschlossene Apparat von Tagliabue um 9°, der offene um 14 bis 20°, der Saybolt-Tester ebenfalls um 14 bis 20° höher an.

Fig. 114.

Auch wenn man ein und dasselbe Oel auf dem gleichen Apparat wiederholt prüft, erhält man, wie schon gelegentlich erwähnt ist, niemals völlig übereinstimmende Resultate, und man muss nach jetziger Lage der Petroleumprüfung zufrieden sein, wenn die Prober, wie diejenigen von Abel, Beilstein, Bernstein, Engler, Haass, Heumann (über einige andere Apparate, wie z. B. den von Braun, Liebermann u. a. m., liegen mir keine Controlresultate vor), Resultate innerhalb der Grenze von 1° C. ergeben.

Bestimmung der Leuchtkraft. Die Leuchtkraft des Petroleums wird wie diejenige der übrigen Leuchtmaterialien beurtheilt nach der Lichtintensität oder Lichtstärke einer durch das zu untersuchende Oel gespeisten Flamme, sowie nach der Menge des in einer bestimmten Zeit verbrannten Materials. Die Bestimmung der Lichtstärke geschieht in der üblichen Weise mittelst des Photometers[1]) von Bunsen oder von Weber (zu beziehen von Schmidt und Hänsch in Berlin), die Menge des verbrannten Oeles durch Wägen der Versuchslampe vor und nach dem Versuch. Wichtig ist dabei, sich jeweils einer richtigen Lampe zu bedienen, denn die verschiedenen

[1]) S. Cap. Leuchtgas.

Sorten Petroleum brennen in ein und derselben Lampe nicht unter für sie gleich günstigen Bedingungen. Es ist bei genaueren Untersuchungen unter verschiedenen Lampen gerade diejenige durch Ausprobiren auszuwählen, die die günstigsten Resultate bezüglich der Lichtstärke des zu untersuchenden Oeles ergiebt, und es müssen deshalb für derartige Proben immer eine Anzahl Lampen verschiedener Construction, besonders mit verschieden starker Luftzufuhr, zur Verfügung stehen. Da sehr viele photometrische Bestimmungen ohne genügende Variation der dabei verwendeten Probelampen ausgeführt worden sind, herrscht auch bezüglich der Angaben über die Lichtstärke verschiedener Petroleumsorten wenig Uebereinstimmung.

Der vielfach begründete Satz, dass ein Petroleum um so schlechter brennt und leuchtet, je mehr schwersiedende (über 270 oder 300°) Oele darin enthalten sind, ist nicht allgemein richtig, denn nur in unseren üblichen Lampen mit relativ schwachem Luftzug brennen die schweren Oele trübe und unter Ausscheidung von Kohle am Docht; in Lampen mit starker Luftzufuhr dagegen brennen sie ebenso hell wie die leichten Oele.

Im Allgemeinen stellt man durch die photometrischen Messungen fest, wie viele Normalkerzenstärken eine Petroleumsorte, auf bestimmter Lampe (die Brennergrösse noch nach üblicher Art in Linien angegeben) gebrannt, ausstrahlt, und welche Oelmenge dabei pro Stunde gebraucht wird. Dabei genügt es aber durchaus nicht, die photometrischen Messungen nur auf eine Stunde Zeit sich erstrecken zu lassen, man muss vielmehr, um das sehr missliche Abnehmen der Leuchtkraft in gewöhnlichen Brennzeiten kennen zu lernen, den Versuch mindestens 5 Stunden lang fortsetzen, bei Aufstellung der Resultate sich also beispielsweise folgenden Schemas bedienen:

Art des Brenners	Lichtstärke in der 1. Stunde	Lichtstärke in der 5. Stunde	Mittlerer Lichteffect während 5 Stunden	Dauer des Versuchs	Gesammt-Oelverbrauch	Oelverbrauch pro 1 Normalkerze und 1 Stunde.

Dadurch erhält man ein vollständiges Bild über die wichtigsten Eigenschaften eines Leuchtöls. Man erkennt daraus: 1) den absoluten Lichteffect im gegebenen Brenner, welcher bei guten Oelen, beispielsweise im 10-Linienbrenner, nicht erheblich unter 8 Lichtstärken heruntersinken darf; 2) das Verhältniss zwischen Anfangs- und Endlichtstärke, welches nicht unter $^3/_4$ betragen soll (die Lichtabnahme ist hauptsächlich durch Ausscheidung eines Kohlenringes am Dochte bedingt); 3) den Aufwand an Oel, bezw. also die Kosten pro eine Normallichtstärke in einer Stunde und damit auch den Vergleich zu anderen Leuchtmaterialien. Ein gutes Petroleum wird pro Stunde und Kerze nicht mehr als 3,5 g Verbrauch zeigen.

Bei Beurtheilung eines Petroleums hinsichtlich seines Leuchtwerthes können ausser den photometrischen Messungen auch noch andere Merk-

male benutzt werden, insbesondere — ausser dem schon beschriebenen Verhalten bei fractionirter Destillation (S. 277) — die Raschheit des Aufstieges im Docht und die Viscosität.

Die Raschheit des Aufstieges im Dochte ist insofern von Einfluss auf die Leuchtkraft des Oeles, als bei zu langsamem Aufstiege die Flamme nicht genügend mit Oel gespeist wird, in Folge dessen ein Verkohlen des Dochtes und ein rascher Rückgang der Flamme eintritt.

Um die Steigfähigkeit des Oeles kennen zu lernen, hat man besondere Lampen construirt, deren Oelbehälter aus einem cylindrischen graduirten Gefäss besteht, auf welchem man also die Entfernung des Oelspiegels vom oberen Brennerende bezw. die Steighöhe ablesen kann. Ein unten angebrachter Hahn ermöglicht es, das zu Anfang bis zum obersten Theilstrich eingefüllte Oel abzulassen und so bei verschiedenen Niveauhöhen auf sein Verhalten beim Brennen (Lichtstärke, Ansatz von Kohle etc.) zu prüfen.

Man kann sich über die Schnelligkeit des Aufsteigens im Dochte auch durch Eintauchen eines mit Bleistifttheilstrichen versehenen Dochtes in das zu untersuchende Oel und Beobachten der Aufsteigezeit bis zu bestimmten Marken des Dochtes (10 cm, 15 cm über dem Oelniveau) überzeugen. Das untere Dochtende lässt man dabei 5 cm tief in das Oel eintauchen und beobachtet am besten, ein Licht hinter den Docht stellend, in dunklem Raume. Als Vergleichsmittel bedient man sich dabei eines notorisch bewährten Petroleums.

Die Viscosität der Leuchtöle steht nach meinen Untersuchungen in directer Beziehung zur Schnelligkeit des Aufstieges im Docht (Dingl. polyt. Journ. **261**, 81). Je dünnflüssiger ein Petroleum, desto rascher steigt es auch im Docht in die Höhe und man kann sich deshalb zur vergleichenden Beurtheilung der Steigkraft am bequemsten einer Bestimmung der Viscosität bedienen. Als Apparat benutzt man den unter Capitel Schmiermittel beschriebenen Engler'schen Viscosimeter mit auf 1,8 mm verengerter Auslaufspitze (zu beziehen von C. Desaga in Heidelberg), aus welchem beispielsweise Nobel'sches Petroleum trotz seines höheren specifischen Gewichtes (0,820) um mehr als 20 Secunden rascher abläuft als eine amerikanische Sorte des Handels (specif. Gew. 0,805).

Das specifische Gewicht der Erdöle verschiedener Abstammung lässt auf Viscosität bezw. Steigkraft keinen Rückschluss ziehen; denn die gleichsiedenden Fractionen z. B. pennsylvanischen und kaukasischen Erdöls sind ganz verschieden schwer und besitzen trotzdem annähernd dieselbe Steigkraft und Viscosität. Nur bei Petroleumsorten gleicher Fundstätte kann aus einem höheren Viscositätsgrade auch ein Schluss auf höheren Gehalt an schweren Oelen gezogen werden.

Petroleumäther, Cymogen, Gasolin, Neolin, Rhigolen, Benzin u. s. w., die leichtsiedenden Theile des Rohpetroleums. Sie werden auf Siedepunkt und specifisches Gewicht nach gewöhnlichen

Methoden geprüft. Maassgebend sind dabei die Temperaturen und specifischen Gewichte des Grossbetriebes bei Gewinnung der Oele. Nach Häussermann wird dabei in folgende Fractionen getrennt: Petroleumäther oder Cymogen (Siedepunkt 40 bis 70°, specif. Gew. 0,64 bis 0,66), Gasolin, auch Neolin, Rhigolen, Canadol genannt (Siedepunkt 65 bis 90°, specif. Gew. 0,67), Petroleumbenzin, meist mit Benzin, auch Benzolin bezeichnet (Siedepunkt 90 bis 110°, specif. Gew. 0,69 bis 0,71), Putzöl oder Terpentinölsurrogat (der Destillationsrückstand, beginnt mit 120° zu sieden, specif. Gew. 0,75). In Galizien gewinnt man meist nur Petroleumäther oder Keroselen (Siedepunkt 42°, specif. Gew. 0,640 bis 0,650) und Petroleumsprit (Siedepunkt 120°, specif. Gew. 0,700 bis 0,745). Bei auszuführenden Proben ist jedoch zu berücksichtigen, dass in jeder Einzelfraction immer auch noch bemerkenswerthe Mengen leichter und schwerer siedender Theile enthalten sind, dass also die Oele innerhalb weiterer Temperaturgrenzen sieden, als den Temperaturen entspricht, bei welchen sie aufgefangen wurden.

Unterscheidung von Petroleumbenzin von Steinkohlentheerbenzin resp. *der leichten Oele aus Rohnaphta von den leichten Steinkohlentheerölen.*

Dazu dienen nebst dem Geruch die folgenden Unterscheidungsmerkmale: 1. Siedepunkt. Das Petroleumbenzin beginnt bei 54 bis 60°, das Steinkohlenbenzin bei 80° zu sieden. 2. Das specifische Gewicht des Petroleumbenzins schwankt bei 15° zwischen 0,69 bis 0,72, das des Steinkohlenbenzins zwischen 0,865 bis 0,880. 3. Asphalt, Kohlentheerpech, auch Carbolsäure sind in Petroleumbenzin unlöslich, in Steinkohlenbenzin leicht löslich. 4. Jod löst sich in ersterem mit himbeerrother, in letzterem mit purpurrother Farbe, ähnlich einer Chamäleonlösung. 5. Absoluter Alkohol löst nur die Hälfte, Methylalkohol (specif. Gew. = 0,828) nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Volums an Petroleumbenzin, während Steinkohlenbenzin sich in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, zu gleichen Theilen. mit Methylalkohol vermischt. 6. 4 Vol. Salpetersäure (specif. Gew. 1,45), mit Petroleumbenzin erwärmt, färben sich braun, das Oel jedoch wird nur wenig angegriffen und bildet eine obere Schicht, während das Steinkohlenbenzin unter gleichen Umständen unter starker Erwärmung und Bildung einer dunkelbraunen Farbe sich mit der Salpetersäure völlig mischt. Nur ein Theil des gebildeten Productes (Nitrobenzol) kann sich als besondere Schicht oben abscheiden (Alfred Allen).

Rückstände, welche nach der Destillation des Brennöls hinterbleiben. Dieselben werden in besonderen kleineren Blasen einer weiteren Destillation unterworfen, wobei manchmal noch ein schweres Leuchtöl (Brennöl II. Qual., Solaröl) als erste Fraction aufgefangen, dann aber, je nach Qualität der Rückstände, auf Gasöl, Schmieröl, manchmal

unter Gewinnung von Paraffin als Nebenproduct weiter destillirt wird. Diese Destillation ist eine fractionirte, oftmals unter Anwendung von Separationskühlung, und wird lediglich nach dem specifischen Gewicht, der Dickflüssigkeit und dem Gehalt der Destillate an Paraffin geleitet. Die Methoden der Prüfung sind dieselben, wie sie schon weiter oben beschrieben sind (specif. Gew. S. 274, Paraffingehalt S. 270) oder sie erfolgt in Rücksicht auf die Verwendung der Producte zu Schmierölen, wobei dann die unter Capitel „Schmiermittel" beschriebenen Methoden zur Anwendung kommen.

4) Schmiermittel.

Uebersicht. Die Schmiermittel haben bekanntlich den Zweck, die Reibung oder den Widerstand, welchen zwei gegen einander gepresste Körper bei der gleitenden, drehenden oder wälzenden Bewegung des einen über den anderen derselben entgegensetzen, zu vermindern. Haupterfordernisse eines Schmiermittels sind, dass es 1) die Reibung möglichst vermindert, dass es 2) diese Eigenschaft dauernd besitzt, d. h. dass es beim Gebrauch, beim längeren Liegen an der Luft etc. seine Schmierfähigkeit nicht einbüsst, dass es 3) keine chemische Wirkung auf die reibenden Körper ausübt, vielmehr sich denselben gegenüber vollständig neutral verhält, und dass es 4) eine gewisse Consistenz, eine gewisse Zähigkeit (Viscosität) besitzt, damit es bei sehr schneller Bewegung nicht herausgeschleudert oder bei sehr starkem Druck der Flächen auf einander nicht herausgepresst wird. Den eben erwähnten Anforderungen entsprechend ist die Untersuchung vorzunehmen. Ausserdem prüft man, um die Abstammung bezw. die Identität der Schmieröle nachzuweisen, auf äusseres Aussehen, specifisches Gewicht und Verhalten bei der Destillation, der Feuersicherheit wegen auf Entzündungs- und Entflammungspunkt, sowie endlich auf Reinheit (Gehalt an Harz, Harzöl, Säuren, Fetten etc.).

Farbe, Transparenz, Geruch, Fluorescenz. Dass Farbe und Transparenz bis zu einem gewissen Grade einen Maassstab für die Reinheit abgeben, ist im Hinblick darauf, dass die Rückstände selbst dunkel braunschwarz und auch noch die Destillate davon dunkel gefärbt sind, selbstverständlich. Dasselbe gilt hinsichtlich des Geruchs. Ein destillirtes Mineralschmieröl wird, wenn es bei der Destillation in richtiger Weise von den leichtsiedenden Theilen getrennt worden ist, immer nahezu geruchlos sein. Der Rest von übelriechenden, insbesondere schwefelhaltigen Beimischungen wird ausserdem durch die chemische Reinigung noch entfernt. Fluorescenz endlich zeigen hauptsächlich die destillirten Oele und insofern lässt sich aus der Fluorescenz ein Schluss darauf ziehen, ob ein Mineralöl destillirt ist oder nicht.

Specifisches Gewicht. Dasselbe wird mittelst einer Beaumé-Spindel oder mittelst eines gewöhnlichen Aräometers (Densimeter) bestimmt. Häufig werden in letzterem Falle, statt der auf Wasser als Einheit bezogenen Zahlen, bloss die Decimalen angegeben. Z. B. statt 0,895 bloss 895.

Man wähle Spindeln, deren Scalen nur von 0,700 bis 0,800, von 0,800 bis 0,900 und von 0,900 bis 1,000 gehen, weil sonst die Ablesungen nicht hinreichend genau ausfallen (geprüfte Oelspindeln dieser Art liefert Ferd. Dehne in Halle a. d. S.). Für ganz genaue Bestimmungen muss man sich des Pycnometers oder einer hydrostatischen Wage (die besten sind die von Westphal in Celle) bedienen.

Kältebeständigkeit. Bei Oelen, die in den Schmierbüchsen, überhaupt unmittelbar, bevor sie auf die Achse gelangen, der freien Luft, besonders zur Winterszeit, ausgesetzt sind, ist es von Wichtigkeit, dass sie durch Abkühlung nicht so dick oder gar fest werden, dass sie in den Zufuhrcanälen, Dochten etc. stecken bleiben, und es ist deshalb nothwendig, in gewissen Fällen, z. B. bei Verwendung des Oeles für Eisenbahnwagenachsen, für im Freien arbeitende Maschinen etc., das Verhalten des Oeles beim Abkühlen kennen zu lernen. Dabei genügt es nicht, das Oel zum Erstarren zu bringen und dann den Schmelzpunkt des erstarrten Oeles festzustellen, man muss vielmehr das Verhalten des Oeles während seiner Abkühlung, den Uebergang in das Dickwerden und Erstarren, beobachten, um ein richtiges Urtheil über seine Brauchbarkeit zu gewinnen. Man bedient sich hierzu eines gewöhnlichen Reagensglases, in welches man das Oel 5 bis 8 cm hoch einfüllt, und das man alsdann in eine Kältemischung einstellt, um mittelst eines mit losem Kork eingesetzten Thermometers das Dickwerden (Schmalz-, Butter-, Talg-Consistenz) und das völlige Erstarren zu beobachten.

Die amerikanischen Schmieröle werden meist schon bei 0^0 oder wenig unter 0^0 fest, während die Baku-Oele bis auf -10^0, ja sogar bis -20^0 und darunter abgekühlt werden müssen, um völlig zu erstarren.

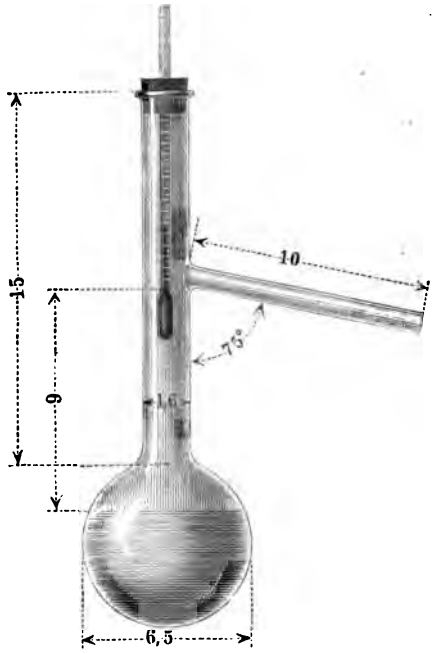
Es ist des Weiteren von Wichtigkeit, zu wissen, ob ein Schmieröl keine solche flüchtige Bestandtheile enthält, die auf der Achse verdunsten oder gar zu Feuersgefahr Veranlassung geben. Um sie in dieser Hinsicht zu prüfen, wird ihr Entflammungspunkt und ihr Entzündungspunkt ermittelt.

Entflammungspunkt. Man ermittelt denselben nach gleichem Princip wie denjenigen des Petroleums, nur bedient man sich, da es nicht in gleichem Grade auf Genauigkeit ankommt, einer viel einfacheren Vorrichtung. Das Oel wird in einen Porcellantiegel von 50 bis 60 mm oberer Weite bis 7 mm unter den Rand des Tiegels eingegossen und langsam entweder direct über ganz kleiner Flamme oder auf dem Sandbade erwärmt. Auf einem Thermometer, dessen Kugel ganz in das Oel eintauchen und möglichst in der Mitte stehen muss, beobachtet man die Temperatur. Sobald man Dampfbildung zu beobachten glaubt, nähert man der Oberfläche des Oeles ein kleines etwa gerstenkorngrosses Gas-

oder anderes Flämmchen und probirt, ob ein momentanes Aufflammen und sofortiges Wiedererlöschen stattfindet. Tritt dies ein, so markirt man die unmittelbar vorher abgelesene Temperatur als den Entflammungspunkt.

Entzündungspunkt. Denselben, d. h. den Punkt des Weiterbrennens des Oeles, ermittelt man dann, indem man das Oel noch weiter erhitzt und wiederholt das Flämmchen nähert, bis dasselbe an der Oberfläche weiterbrennt. Diesen Punkt nennt man den Entzündungspunkt. Letzterer liegt bei Schmierölen immer 10 bis 25° höher als der Entflammungspunkt.

Fig. 115.



Gute Maschinenöle sollen einen Entflammungspunkt von nicht unter 160°, gute Cylinderöle von nicht unter 200° haben.

Für ganz genaue Ermittelung des Entflammungspunktes liefert Pensky (Berlin) nach Schädler[1]) einen Apparat, der nach dem Princip des Abel'schen Petroleumprobers (S. 289) gebaut ist.

Bestimmung des Gehaltes an leichtflüchtigen Oelen. Dazu führt man eine Destillationsprobe nach der unter „Petroleum" (S. 277) genauer beschriebenen Methode aus. Es kommt nur darauf an, sich auch hierbei immer desselben Apparates zu bedienen und die Destillation in gleicher Weise zu leiten. Ref. bedient sich in seinem Laboratorium eines Glaskölbchens von beistehender (Fig. 115) Form und Grösse und destillirt daraus 100 ccm Oel derart ab, dass in einer Minute nur etwa $2^1/_2$ ccm übergehen. Bei richtig bereiteten Schmierölen soll bei Weitem der Haupttheil über 310° sieden, weshalb man bei dieser Temperatur die Destillation unterbricht und das Destillat in dem vorgelegten Messapparat misst und dann weiter destillirt.

Destillationsrückstand. Soll auch der nicht destillirbare asphaltartige Rückstand ermittelt werden, so destillirt man nach Entfernung des Thermometers so lange weiter, als noch etwas übergeht und bestimmt den Rückstand durch Zurückwägen des Kölbchens. Richtig

[1]) Schädler, „Technologie der Fette und Oele der Fossilien", S. 442.

destillirte Schmieröle hinterlassen hierbei nicht über 3 Proc. Rückstand; nicht destillirte, bloss chemisch gereinigte je nach Herkunft nicht über 7 Proc.

Ermittelung des Paraffins. Diese wird am besten mit der Destillationsprobe verbunden, indem man dabei in Fractionen von circa 50 zu 50° aufsammelt und durch Abkühlung feststellt, welche derselben Paraffin enthalten. Man kann dabei das Paraffin auch quantitativ bestimmen durch Abfiltriren, Abpressen etc. oder nach der Aetheralkohol-Methode (S. 270).

Prüfung auf Harz-Gehalt. Einige Cubikcentimeter des Oeles werden mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Weingeist vom specif. Gewicht 0,88 bis 0,90 während einiger Minuten im Reagensglas gekocht und durchgeschüttelt und dann wieder gekühlt. Von der oberen weingeistigen Schicht wird ein Theil abgehoben und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt. Ist Harz zugegen, so fällt ein dicker flockiger bis käsiger Niederschlag, im anderen Falle ist nur milchige Trübung zu bemerken. (Prüfung auf Verharzungsfähigkeit, vergl. S. 328.)

Prüfung auf Harzöl. Eine solche ist in Rücksicht auf den billigen Preis und die Geringwerthigkeit des Harzöls als Schmieröl nothwendig.

Als beste Methode empfiehlt sich die von Valenta[1]), welche auf der Drehung des polarisirten Lichtstrahls durch Harzöl und der optisch inactiven Eigenschaft des Mineralöls beruht. Man bringt das zu untersuchende Oel in einen Polarisationsapparat, der Färbung des Oeles wegen am besten in einen Mitscherlich'schen oder aber einen Schmidt und Hänsch'schen Halbschattenapparat und beobachtet, ob sich eine Rechtsdrehung zeigt oder nicht. Ersteren Falles ist Harzöl zugegen. Demski und Morawski haben zwar in einem Falle die Rechtsdrehung eines Mineralöls um 1,2° constatirt, doch ist dies eine Ausnahme, die Drehung auch so gering, dass sie bei vorliegender Bestimmung nicht in Betracht kommt. Ist das Oel gefärbt, so kann man durch Verdünnung mit dem ein-, zwei- oder dreifachen Volumen Petroleumäther oftmals genügende Helligkeit erzielen; wenn nicht, so muss es zuvor durch Behandlung mit Entfärbungspulver (Rückstand aus Blutlaugensalz-Fabriken) entfärbt werden. Bei dicken Oelen kann man dabei vor dem Filtriren mit Petroleumäther verdünnen.

Für eine genauere quantitative Bestimmung des Harzöls im Mineralöl ist die Methode deshalb nicht geeignet, weil die Harzöle verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Reinigungsgrades verschieden starke Drehung zeigen.

Demski und Morawski fanden unter Anwendung einer 100 mm langen Röhre die Drehung dreier käuflicher Harzöle zu 48,3°, 53,8° und 58,1°. Dagegen hat R. Haass, welcher sich zur Ermittelung des Harzöl-

[1]) Dingl. polyt. Journ. 253, 420.

gehaltes in Mineralölen in meinem Laboratorium schon seit Jahren der polarimetrischen Methode bedient hatte, bei fünf Sorten Harzöl des Handels nur Drehungen zwischen 37 und 44° gefunden. Gelingt es aus diesem Grunde auch nicht, das Harzöl quantitativ genau festzustellen, so kann man doch mittelst der Methode seine Menge annähernd ermitteln, was für die meisten Fälle genügend ist.

Qualitativ lässt sich das Harzöl auch nach der Hübl'schen Methode[1]) durch Titration mit einer Jodlösung nachweisen. Man versetzt circa 0,5 g des Oeles mit 10 g oder etwas mehr Chloroform und einem Ueberschuss einer Jodlösung (25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid in 1 Liter fuselfreien Alkohols gelöst). Ist die Flüssigkeit nach 2 Stunden durch Jod noch braun gefärbt, so wird der Ueberschuss von letzterem nach Versetzen der Lösung mit 10 bis 15 g Jodkaliumlösung (1 : 10) und Verdünnen mit 150 ccm Wasser mit Natronlauge unter schliesslichem Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Die pro 100 Thle. Oel verbrauchten Theile Jod nennt man die „Jodzahl". Da die Jodzahl des Harzöls erheblich grösser ist als die des Mineralöls (100 g Harzöl absorbiren nach Valenta 43 bis 48 g, 100 g Mineralöl selten mehr als 14 g Jod), so kann man aus der gefundenen Jodmenge auf An- oder Abwesenheit von Harzöl in Mineralölen schliessen. Bei der Verschiedenheit dieser Jodzahl für einzelne Mineralöle und Harzöle eignet sie sich jedoch auch nicht für genauere quantitative Bestimmungen.

Nach Valenta[2]) lässt sich auch der Eisessig benutzen, um Harzöl in Mineralölen nachzuweisen, welch letztere darin viel schwerer löslich sind als Harzöl (10 g Eisessig von 1,0562 spec. Gew. lösen bei 50° höchstens 0,68 g Mineralöl, dagegen 1,78 bis 2 g Harzöl auf). Die Löslichkeitsverhältnisse eines Gemisches (2 g) verschiedener Mengen eines Maschinenöles (spec. Gew. 0,9139) und eines rohen Harzöls (spec. Gew. 1,0023) in 10 ccm Eisessig (spec. Gew. 1,0562) ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Procentgehalt der Mischung an Harzöl	gelöstes Oel g
0	0,0656
25	0,7796
50	0,8816
75	1,3237
100	1,7788

2 g des zu prüfenden Oeles werden mit 10 ccm Eisessig versetzt und 5 Minuten unter Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt durch ein leicht angefeuchtetes Filter und bestimmt in einem abgewogenen Theil des Filtrats den Eisessig durch Titration mit Natronlauge, um dann aus der Gewichtsdifferenz zwischen Gesammtlösung und Eisessig die Menge des gelösten Oeles zu berechnen.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 253, 281. — [2]) Dingl. polyt. Journ. 253, 418.

Demski und Morawski[1]) bedienen sich zum Nachweis des Harzöls in Mineralölen der leichteren Löslichkeit des ersteren in Aceton.

In einem Messcylinder schüttelt man 50 ccm des Oeles mit 25 ccm Aceton wiederholt gut durch, lässt absitzen, hebt, falls nicht das Ganze sich gelöst hat, 10 ccm der Acetonschicht ab, verdunstet dieselbe und wägt das rückbleibende Oel, dessen specifisches Gewicht auch noch dadurch ermittelt wird, dass man es in Wasser suspendirt und so lange Alkohol zusetzt, bis die Oeltropfen in der Flüssigkeit gerade schwebend erhalten bleiben. Das specifische Gewicht des so erhaltenen wässerigen Alkohols wird nach gewöhnlicher Methode ermittelt und ist gleich demjenigen des Oeles. Endlich wird noch diejenige Menge Harzöl bestimmt, welche zugesetzt werden muss, damit sich das Oel gerade in seinem halben Volumen Aceton auflöst. Man tropft bei stets gleicher mittlerer Zimmertemperatur allmälig unter Schütteln so viel Harzöl zu dem Gemisch von 1 Vol. Oel und $^1/_2$ Vol. Aceton, bis gerade Lösung eintritt; doch erhält man die genaue nothwendige Menge Harzöl erst durch drei- bis viermalige Wiederholung der Probe. Eintretende Bildung eines haltbaren Schaumes lässt diese Grenze leichter erkennen. In der folgenden Tabelle sind die bei vergleichenden Versuchen mit Mischungen von Mineralölen verschiedenen Ursprungs mit doppelt raffinirtem Harzöl (spec. Gew. 0,990) erhaltenen Resultate zusammengestellt:

	Harzölgehalt Proc.	Spec. Gew. des Gemisches	10 ccm der Aceton-Schicht hinterlassen g Oel	Spec. Gew. des in Aceton gelösten Oeles
Kaukasisches Ragosin-Spindelöl	0	0,886	0,914	0,933
	10	0,896	1,458	0,953
	20	0,905	1,893	0,960
	30	0,915	2,406	0,969
	40	0,925	3,048	0,961
	50	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton		
Kaukasisches Ragosin-Cylinderöl	0	0,905	0,782	0,979
	10	0,913	1,265	0,954
	20	0,921	1,625	—
	30	0,929	2,445	0,983
	40	0,937	2,685	—
	53	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton		
Amerikan. Extra-Pale Oil	0	0,907	1,92	0,973
	10	0,914	2,176	0,990
	20	0,922	2,57	0,985
	30	0,930	2,526	0,997
	35	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton.		

[1]) Dingl. polyt. Journ. 258, 82.

	Harzölgehalt Proc.	Spec. Gew. des Gemisches	10 ccm der Aceton-Schicht hinterlassen g Oel	Spec. Gew. des in Aceton gelösten Oeles
Galizisches Mineralöl	0	0,908	1,856	0,968
	10	0,916	2,248	0,984
	20	0,925	2,74	0,976
	30	0,930	3,26	0,972
	35	löst sich vollständig in $^1/_2$ Vol. Aceton.		

Uebersteigt also der Harzölgehalt bei kaukasischem Mineralöl circa 50 Proc., bei amerikanischem und galizischem ca. 35 Proc., so findet vollständige Lösung des Oeles in $^1/_2$ Vol. Aceton statt. Ist Harzöl vollständig abwesend, was mittelst des Polarisationsapparates nachzuweisen ist, so kann mittelst der Acetonmethode auch eine annähernde Bestimmung der Abstammung des Mineralöls gemacht werden, da kaukasische (auch wallachische) Oele ca. 50 Volumen, amerikanische und galizische ca. 35 Vol. Aceton zu ihrer vollständigen Lösung gebrauchen. Auch ist die Menge des in 10 ccm der Acetonschicht gelösten Oeles bei kaukasischen Oelen näher an 1, bei russischen näher an 2 g.

Aus der Menge des bis zur vollständigen Lösung nothwendigen Harzöles lässt sich endlich auch noch unter Zuhülfenahme der Polarisation annähernd berechnen, welchen Ursprungs das in der Mischung enthaltene Mineralöl ist. Ergiebt z. B. die Polarisation: 17,2 Proc. Harzöl, die Acetonprobe: 2,175 g gelöstes Oel (in 10 ccm der Acetonschicht) vom spec. Gew. 0,956, nothwendiger Zusatz von Harzöl bis zur vollständigen Lösung in $^1/_2$ Vol. Aceton = 25 Proc., so war die bei vollständiger Lösung vorhandene Gesammtmenge an Harzöl: (25 + 17,2) oder 42,2 Proc., woraus zu schliessen, dass wenigstens der Haupttheil des Mineralöls kaukasischen (oder wallachischen) Ursprungs sein muss. Wäre amerikanisches Mineralöl beigemischt, so hätte man bei 17,5 Proc. Harzölgehalt höchstens weitere 17,5 Proc. Harzöl bis zur vollständigen Lösung (im Ganzen also 35 Proc.) zusetzen dürfen. In Rücksicht auf das verschiedene Drehungsvermögen der Harzöle verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Grades der Reinigung dürfte jedoch letztere Bestimmung nur eine sehr unsichere sein. Denn berechnet man z. B. auf Grund einer Polarisation von 10° statt 17,5 Proc. 20 Proc. Harzölgehalt, muss aber wie früher weitere 25 Proc. Harzöl zur vollständigen Lösung zusetzen, so ergiebt sich im Ganzen 45 Proc. Harzölzusatz, eine Zahl, die dem kaukasischen Oel näher steht als dem amerikanischen.

Unterscheidung mineralischer Schmieröle verschiedener Abstammung. Diese ist überhaupt meist sehr schwierig, manchmal unmöglich. Für amerikanisches und kaukasisches Mineralöl mögen die folgenden Unterscheidungsmerkmale erwähnt sein: 1) Die amerikanischen scheiden beim Abkühlen auf 0° oder wenig darunter Paraffin aus und werden fest; die kaukasischen geben keine Paraffin-

ausscheidungen, nehmen unter 0° nur allmälig Schmalz-, dann Butter-, zuletzt Talgconsistenz an. Viele derselben sind noch bei — 20° schmalz- bis talgartig. 2) Falls die sub 1) angegebene Probe unsicher sein sollte, kann man sich in vielen Fällen dadurch helfen, dass man 100 ccm abdestillirt und in Fractionen von 20 zu 20 ccm auffängt. Amerikanisches Oel wird beim Abkühlen einzelner dieser Fractionen in den meisten Fällen Paraffinausscheidungen erkennen lassen; das kaukasische nicht. Aehnlich wie amerikanisches verhält sich galizisches Oel und aus Pechelbronner Springquellenöl gewonnenes Schmieröl, sowie die Oele der schottischen Schiefer- und der sächsischen Schweelkohle, während die Oelheimer Oele und diejenigen aus Pechelbronner Grubenöl mehr mit dem kaukasischen übereinstimmen. 3) Das specifische Gewicht gleichsiedender Fractionen ist beim kaukasischen Oel erheblich höher als beim amerikanischen. Ref. fand z. B. bei Prüfung einzelner Fractionen, welche der Sicherheit wegen aus Rohölen herausdestillirt worden waren, die folgenden specifischen Gewichte:

	Fraction	
	240 bis 260°	290 bis 310°
Pennsylvanien	0,8120	0,8325
Elsass (Pechelbronn) . . .	0,8155	0,8320
Kaukasus (Baku)	0,8445	0,8640
Oelheim	0,8420	0,8655

Da mindestens die letztere Fraction, oft aber auch noch die von 240 bis 260° in den käuflichen Maschinenölen enthalten ist, also daraus durch Destillation ausgeschieden werden kann, dürfte in vielen Fällen das specifische Gewicht derselben eine genügend sichere Antwort geben. Allerdings lassen sich dadurch kaukasische Oele nicht von Oelheimer und amerikanische nicht von Elsässer Springquellen-Mineralölen unterscheiden, wohl aber, was in praxi viel wichtiger ist, amerikanische von kaukasischen. Um ein ausreichendes Quantum der betreffenden Fractionen zu erhalten, müssen 300 bis 500 ccm Oel der Destillation unterworfen werden und auch dann kann das specifische Gewicht nicht mit der Spindel, sondern nur mit der hydrostatischen Wage oder mittelst Pycnometer bestimmt werden. Zum Spindeln müsste noch mehr destillirt werden. 4) Auch die Lichtbrechung kann zur Unterscheidung der schweren Mineralöle verschiedenen Ursprungs benutzt werden, wie die folgenden vom Ref. mittelst eines Abbe'schen Refractometers festgestellten Brechungsindices einzelner Fractionen ergeben:

	Brechungsindex	
	Fraction	Fraction
	240 bis 260°	290 bis 310°
Pennsylvanien	1,459	1,468
Elsass (Pechelbronn) . . .	1,459	1,467
Kaukasus	1,472	1,484
Oelheim	1,473	1,485

Da man für letztere Probe nur einige Tropfen der betreffenden Oelfraction nothwendig hat, ist sie insofern bequemer, als man nur ein kleines Quantum Oel zu destilliren braucht.

Die Unterscheidung durch Jodabsorption und das Verhalten gegen Salpetersäure hat sich als unzuverlässig erwiesen.

Prüfung auf Säuregehalt. Qualitativ prüft man auf Säure am einfachsten durch Eingeben einiger Tropfen des Oeles in kleine Vertiefungen (Näpfchen) einer Messing- oder Kupferplatte und Erwärmen der letzteren während einiger Stunden auf 60°. Ist das Oel sauer, so zeigt sich ein grüner Schimmer, der namentlich am Oelrande sichtbar wird. Erhitzt man ein Oel längere Zeit auf die beschriebene Weise, so kann man an dem Grade der immer stärker werdenden Grünfärbung die Tendenz des Oeles zur Säuerung erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung des Säuregehaltes löst man 10 ccm Oel in so viel einer Mischung von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether auf, dass die Flüssigkeit hinreichend entfärbt ist, um die Röthung des als Indicator zugesetzten Phenolphtaleins erkennen zu lassen. Alsdann wird mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge bis zur eintretenden Röthung der zugesetzten Phenolphtaleinlösung titrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge entsprechen direct den Burstyn'schen Säuregraden (Cubikcentimeter Normalalkali auf 100 ccm Oel). Die Aether-Alkohol-Mischung muss vor Vermischung mit dem Oel mit so viel der Kalilauge versetzt werden, dass zugesetztes Phenolphtalein gerade schwache Röthung bewirkt, welche letztere jedoch bei Zusatz des Oeles auch bei minimalstem Säuregehalt wieder verschwindet. Ist das Oel so dunkel gefärbt, dass man den Eintritt der Rothfärbung beim Titriren mit Kalilauge nicht erkennen kann, so schüttelt man 10 ccm des Oeles mit 100 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol aus, hebt von der alkoholisch-wässerigen Schicht 50 ccm heraus und bestimmt darin den Säuregehalt in oben beschriebener Weise. Die gefundenen Cubikcentimeter sind dann nur noch mit 2 zu multipliciren.

Durch Ausschütteln der Oele mit wässerigem Weingeist (1 : 1) kann man auch die in denselben von der Raffination oftmals zurückgebliebene Schwefelsäure bestimmen. Man fällt aus einem Theil der alkoholisch-wässerigen Schicht nach Verjagen des Weingeistes und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum aus und wägt als schwefelsauren Baryt.

Prüfung auf Kreosot, Carbolsäure und verwandte Substanzen. Diese geschieht nach den im Capitel „Paraffin und Braunkohlentheeröle" beschriebenen Methoden (S. 250). Brenken führt speciell bei Schmierölen die Reaction mit Natronlauge in folgender Weise aus. In ein graduirtes Reagirröhrchen füllt man circa 5 ccm Natronlauge von 1,4 spec. Gew., giebt 10 ccm Oel hinzu, schüttelt stark, setzt das Röhrchen in ein Wasserbad und erhitzt. Nach einigen Minuten, jedenfalls aber beim Sieden des Wassers, muss die ganze Menge der zugesetzten

Natronlauge sich klar wieder abscheiden. Die heisse Flüssigkeit wird nun ein zweites Mal geschüttelt und im Wasserbade wieder ruhig stehen gelassen, worauf sich die Natronlauge wie das erste Mal klar und ohne Volumverminderung abscheiden muss. Die Reaction gelingt nur gut, wenn das Proberöhrchen mit keiner Spur von fettiger Substanz behaftet ist. Findet man hierbei Kreosot, Carbolsäure oder verwandte Substanzen, so sind dieselben entweder in Folge nicht genügender Reinigung noch beigemischt, oder aber absichtlich, manchmal in Form ungelaugter Theeröle, zugesetzt.

Die Anwesenheit von schweren Steinkohlentheerölen in Mineralölen lässt sich nach Brenken beim Vermischen gleicher Volumina Oel und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 daran erkennen, dass bei ihrer Anwesenheit eine sehr starke Reaction und Erwärmung eintritt.

Gehalt an fetten Oelen und Fetten. Ein solcher wird am einfachsten mittelst der ausgezeichneten Lux'schen Reaction [1]), Erwärmung des Oeles mit etwas Natronhydrat oder Natriummetall, erkannt. Zur Nachweisung grösserer Mengen (über 10 Proc.) Fettöl fügt man zu ca. 5 ccm des in einem Reagensgläschen befindlichen Oeles ein Stückchen Natronhydrat und erhitzt direct über der Flamme ca. 1 bis 2 Minuten lang zum Sieden. Bei Anwesenheit von Fettöl tritt schon bei schwachem Erkalten Erstarren des Ganzen ein. Um ganz geringe Mengen Fettöl nachzuweisen, erwärmt man 2 bis 3 ccm des in einem Reagensgläschen befindlichen Oeles mit etwas blankem Natriummetall mittelst Paraffinbades 15 Minuten lang auf 200 bis 210°. Enthält das Mineralöl auch nur 2 Proc. Fettöl, so erstarrt es nach dem Erkalten der Probe zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte; jedenfalls kann man das Reagensglas umkehren, ohne dass etwas abfliesst. In manchen Oelen lässt sich $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. fettes Oel nach der Methode von Fr. Lux nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung von Fett und fetten Oelen im Mineralöl werden je nach Ausfall der qualitativen Probe 5 oder 10 g des Oeles mit 50 bezw. 100 ccm alkoholischer Normalalkalilauge circa $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Unter wiederholtem Schütteln bildet sich eine milchige Flüssigkeit, die man mit Phenolphtalein roth färbt, um darin das noch vorhandene freie Alkali mit Normalsäure zurückzutitriren.

Will man auch das Mineralöl direct bestimmen, so verfährt man am besten nach Thomson. Das Oelgemisch wird mit Natronlauge gekocht, die gekochte Masse zum Abstumpfen des freien Natrons mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt, dann mit Sand gemischt und am Rückflusskühler erhitzt. Das restirende Mineralöl extrahirt man nun mit ganz leichtem Petroleumäther, filtrirt ab und erhält dann aus dem Filtrat nach Abdestilliren des Petroleumäthers das Mineralöl als Rückstand, welcher gewogen wird. Die Differenz ergiebt auch das Fettöl.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 357.

Zähflüssigkeit (Viscosität). Die Zähflüssigkeit der Schmieröle ist für ihr Verhalten auf der Achse von grösster Bedeutung. Ein Schmieröl muss so zähflüssig sein, dass es die directe Berührung der reibenden Theile verhindert, also beispielsweise zwischen Lager und Achse sich immer in dünner Schicht erhält. Ist es zu dünnflüssig, so wird es herausgequetscht und die reibenden Theile berühren sich, ist es zu dickflüssig, so kann es die Reibung unnöthig vermehren. Hieraus folgt, dass schwere Maschinen ein anderes, ein dickeres Oel gebrauchen als leichte. Doch ist dabei auch noch die Temperatur, auf welche das Schmieröl sich erwärmt, von Einfluss. Je wärmer eine Achse läuft, je stärker das Oel im Cylinder einer Dampfmaschine erhitzt wird, desto dickflüssiger bei gewöhnlicher Temperatur muss es sein, denn entsprechend der Erwärmung wird jedes Oel dünnflüssiger. Es ist deshalb von grösster Wichtigkeit, den Grad der Dickflüssigkeit eines Oeles, seinen Viscositätsgrad, festzustellen. Auch für den Fall, dass man ein bislang bewährtes Schmieröl durch ein anderes, vielleicht billigeres, ersetzen will, ist es in erster Reihe angezeigt, die Viscosität zu vergleichen, denn Oele, welche gleiche Viscosität besitzen, werden auch hinsichtlich ihrer Schmierfähigkeit gleich oder doch ganz ähnlich sich verhalten.

Zur Bestimmung der Viscosität nimmt man meistens die Ausflussgeschwindigkeit zu Hülfe, d. h. man ermittelt die erstere mit Hülfe der letzteren unter der Voraussetzung, dass ein Oel um so langsamer aus einem Röhrchen ausfliesst, je zähflüssiger es ist.

Will man die Reibungsconstante, d. h. die Zähigkeit (ε) eines Oeles unabhängig von Form und Grösse des betreffenden Apparates mittelst Ausfluss aus einer Capillarröhre ermitteln, so hat man nach Poisseuille zu setzen:

$$\varepsilon = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p}{8 \cdot v \cdot l},$$

wobei r = Radius, l = Länge der Ausflussröhre, p = Unterschied des Druckes am Anfang und am Ende des Capillarröhrchens, v = Flüssigkeitsmenge bedeutet.

So sehr es zu wünschen wäre, dem Vergleich der Zähflüssigkeit verschiedener Schmieröle solche absolute Viscositätswerthe zu Grunde legen zu können, so wenig empfiehlt sich dies für gewöhnliche praktische Zwecke in Rücksicht auf die Schwierigkeit und Umständlichkeit einer solchen Bestimmung, und man bringt deshalb zur Beurtheilung der Zähflüssigkeit verschiedener Oelsorten fast ausschliesslich nur die Auslaufzeiten aus Apparaten mit gegebenen, jedoch immerhin zufällig gewählten Dimensionen mit einander in Vergleich.

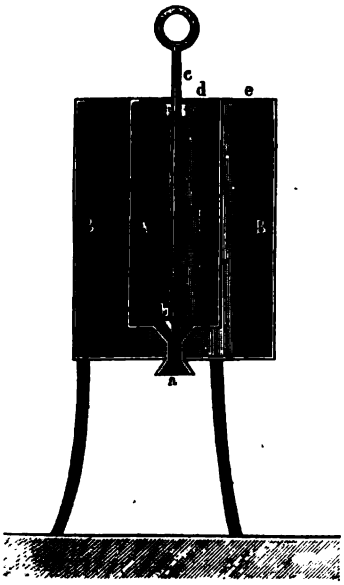
Da die Zähflüssigkeit der Oele mit steigender Temperatur in sehr verschiedenem Grade abnimmt, bei Mineralölen beispielsweise immer viel mehr als bei Pflanzenölen, so genügt es zur vollständigen Beurtheilung eines Oeles nicht, die Viscosität bei gewöhnlicher Temperatur zu

ermitteln, sie muss vielmehr bis zu denjenigen Wärmegraden festgestellt werden, welche für den speciellen Gebrauch in Betracht kommen.

In den meisten Fällen dürfte es genügen, da, wo sich ein Oel von bestimmtem Flüssigkeitsgrad bewährt hat, immer wieder ein solches Oel zu verwenden, dessen Flüssigkeit mit dem alten bei verschiedenen Temperaturen nach Möglichkeit übereinstimmt.

Die Zahl der bis jetzt construirten, meist Viscosimeter genannten Apparate, um mittelst der Ausflussgeschwindigkeit die Zähflüssigkeit (Viscosität) der Oele zu ermitteln, ist schon eine sehr grosse. Die bekannteren sind die von Vogel, Coleman, Albrecht, Fischer, Reischauer, Schmid, Mason, Lamansky, Lepenau, Engler u. A.

Fig. 116.



Bei solchen Apparaten darf die Ausflussöffnung weder ein Loch in unendlich dünner Scheidewand (Mason'scher Apparat) sein, noch auch darf der Ausfluss aus einer Capillarröhre erfolgen, weil im ersteren Falle die Zähigkeit sich in der Ausflussgeschwindigkeit zu wenig markirt, im letzteren Falle aber dicke Oele in der Capillarröhre stecken bleiben oder doch allzu langsam auslaufen. Ferner ist es unbedingt erforderlich, dass sowohl die Dimensionen des Auslaufröhrchens als auch diejenigen des Oelbehälters bis zu den Einfüllmarken ganz genau normirt sind. Endlich erscheint es geboten, dem Oelbehälter eine möglichst flache Gestalt zu geben, um den hydrostatischen Druck nach Möglichkeit auszuschliessen. Apparate, welche den letzteren Zweck vollständig zu erreichen trachten und deren Oelbehälter sammt Abfluss nach dem Princip der Mariotte'schen Flasche construirt sind, wurden zwar auch schon beschrieben, doch entspricht keiner derselben den im Uebrigen an ihn zu stellenden Anforderungen der Bequemlichkeit und Sicherheit des Arbeitens.

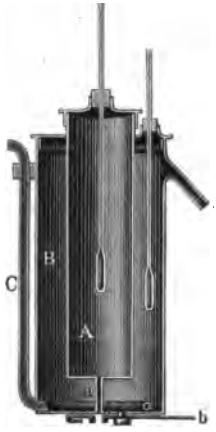
Zur Schaffung einer Einheit bezieht man die Ausflusszeiten der Oele auf die Ausflusszeit desselben Volumens Wasser oder aber Rüböl als Einheit. Letztere Einheit liefert für Schmieröle bessere Vergleichswerthe, erstere ist exacter.

F. Fischer's Viscosimeter[1]) schliesst sich seinem Princip nach an die Apparate von Vogel, Coleman u. A. an; doch hat Fischer

[1]) Dingl. polyt. Journ. 236, 495.

zum ersten Male den Oelbehälter so gestellt, dass auch die Auslaufspitze in dem Bade zur Erwärmung des Oeles steht, was wesentlich ist, da anderenfalls das Oel während des Durchlaufes durch die Spitze nicht unerheblich abgekühlt wird. In Fig. 116 (a. v. S.) ist der Apparat abgebildet ($^1/_3$ natürl. Grösse). Kupfercylinder *A* dient zur Aufnahme des Oeles, *BB* zur Aufnahme des zur Erwärmung dienenden kalten oder warmen Wassers. Das Ausflussrohr *a* besteht aus einem 1,2 mm weiten und 5 mm langen Platinröhrchen, welches von einem dickeren Kupferrohr eingeschlossen ist; oben und unten ist es conisch erweitert und kann mittelst des kleinen Kegels *b* und des Stieles *c* geschlossen werden. Die Führung des Stieles ist durch drei Arme *d* am Gefäss *A*, dieses auf gleiche Weise durch Arme *e* am Gefäss *BB* befestigt. Zur Ausführung der Probe füllt man *A* bis zu einer Marke mit 65 ccm Oel, Gefäss *B* mit Wasser und erwärmt dies so lange, bis das Oel unter Umrühren mit dem Thermometer genau die gewünschte Temperatur angenommen hat. Man stellt ein enghalsiges Fläschchen von 50 ccm Inhalt unter, hebt den Kegel und bestimmt die Zeit, innerhalb welcher 50 ccm Oel auslaufen.

Fig. 117.



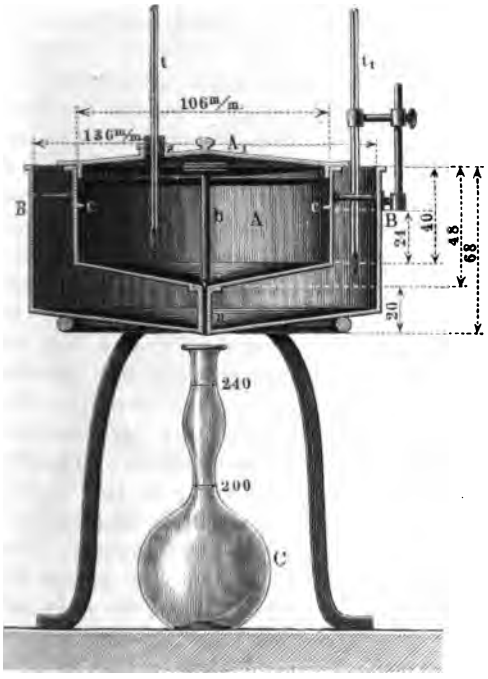
Die Einrichtung des Lamansky'schen Apparates [1]) ergiebt sich aus Fig. 117. *A* ist der Messingcylinder zur Aufnahme des Versuchsöles, *B* der Mantel zur Aufnahme von Wasser, welches durch aus *C* eingeleiteten Dampf auf die Versuchstemperatur zu bringen ist. Der Oelausfluss erfolgt durch das 1 mm weite (Länge ist nicht angegeben) Röhrchen *a*, dessen Verschluss mittelst Schiebers *b* zu bewerkstelligen ist. Es wird hier die Zeit bestimmt, welche 100 ccm Oel zum Auslauf in ein untergestelltes Fläschchen mit entsprechender Marke gebrauchen. Die gefundene Zeitzahl bezieht man auf diejenige für 100 ccm Wasser als Einheit. Bei der engen Ausflussröhre dürften viele dicke Mineralöle allzu langsam, viele gar nicht mehr ausfliessen.

Engler's Viscosimeter unterscheidet sich von den vorstehend beschriebenen Apparaten dadurch, dass der Oelbehälter zu möglichster Reduction des hydrostatischen Druckes (als einer Fehlerquelle) flach gebaut ist. Auch sind seine Dimensionen durchweg genau fixirt und ist die Ausflussspitze so weit gewählt, dass auch noch sehr dicke Oele keine allzu lange Versuchsdauer beanspruchen, ohne dass aber der Ausschlag dünner Oele zu gering wäre. Der Apparat ist in Fig. 118 abgebildet. Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in einer flachen, mittelst Deckel A_1 zu verschliessenden Kapsel *A* aus Messingblech, deren

[1]) Dingl. polyt. Journ. **248**, 31.

Form und Dimensionen auf beigefügter Skizze angegeben sind. An den conisch verlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer Weite von möglichst genau 3 mm durchbohrte Ausflussröhrchen *a*, welches für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing angefertigt ist; dasselbe kann vermittelst des unten schwach conisch zugespitzten Ventilstiftes *b* verschlossen und geöffnet werden. Vier Niveaumarken *cc* sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Oelprobe und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Thermometer *t* dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöls. Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel aus Messingblech *BB* umgeben, welcher zur Aufnahme eines schweren Mineralöls behufs Erhitzung des Inhalts von *A* bis auf Temperaturen von 100 bis 150° dient. Damit die Oele während des Auslaufs sich nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufrohr *a* umhüllen; t_1 ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuss dient als Träger des Ganzen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen ein Messkolben *C* aufgestellt; derselbe zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des Versuchs beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen.

Fig. 118.



Um mit diesem Apparate zu arbeiten, muss zunächst die Zeit ermittelt werden, welche aus demselben auslaufendes Wasser von 20° gebraucht, um den untergestellten Messkolben gerade bis zur unteren Marke zu füllen. Die Zähflüssigkeit der verschiedenen Oele bei ver-

schiedenen Temperaturen wird dann im Verhältniss zu derjenigen des Wassers von 20° C. ermittelt, und die erhaltene Zahl nennt man die specifische Zähigkeit oder auch specifische Viscosität, Viscositätsgrad der Oele. Die specifische Zähigkeit der Oele bei verschiedenen Temperaturen immer zu ermitteln im Verhältnisse zu Wasser von der gleichen Temperatur, wie Lamansky vorschlägt, ist nicht angezeigt, man bezieht, wie dies bei Bestimmung der specifischen Gewichte geschieht, besser auf Wasser von ein und derselben (in unserem Falle immer 20°) Temperatur.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit in Secunden, welche 200 ccm Wasser von 20° C. gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen angefüllten Kapsel auszufliessen. Zu diesem Behufe wird die Kapsel (*A*) nach einander mit etwas Aether, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittelst der Fahne einer Feder und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt. Man misst alsdann in dem Messkolben (*C*) genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss, und bringt die Temperatur des Wassers auf 20° C. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter (*BB*) befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben lässt man mittlerweile mindestens eine Minute lang austropfen, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Secundenuhr, besser mittelst eines Chronoskopes, die Zeit in Secunden, welche verläuft, bis sich der Messkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie sich von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotirender Bewegung befinden. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufszeit zwischen 50 und 55 Secunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel aus mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0,5 Secunde von einander abweichen, zu ermitteln und diese ist dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem der Temperatur 20° C. nahe kommenden Raume ausgeführt werden.

Prüfung der Oele. Dabei ist aufs Sorgfältigste darauf zu achten, dass alle Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und auf einander folgendes Ausspülen mit Alkohol, Aether und Petroleum geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Oele, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Oele lassen sich wie Wasser vermittelst des Messkölbchens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man vor dem Auslaufe mindestens drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufszeit geschieht dann im Uebrigen genau, wie oben bei der Aichung des Apparates ge-

schildert wurde. Die dabei erhaltene Zahl (beispielsweise 270 Secunden) dividirt durch die Auslaufszahl für Wasser von 20° C. im selben Apparate (beispielsweise 52 Secunden) giebt die sogenannte specifische Viscosität oder den Viscositätsgrad (hier also $\frac{270}{52} = 5{,}2$). Oele, welche suspendirte Theile oder Wasser enthalten, müssen vor ihrer Prüfung durch ein trockenes Filter filtrirt werden.

Selbstverständlich kann für die Prüfung mit vorstehendem Apparat gerade so gut Rüböl als Einheit anstatt des Wassers benutzt werden.

Fig. 119.

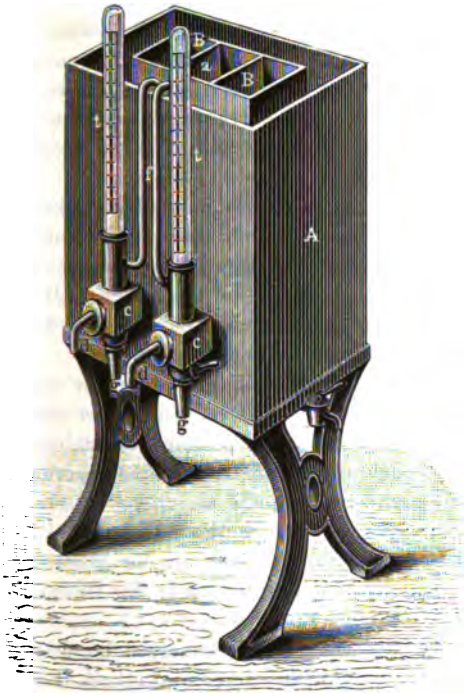
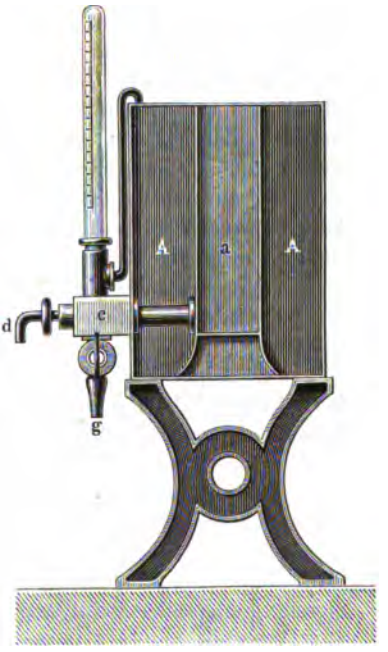


Fig. 120.



Letzteres gestattet einen besseren Vergleich des Flüssigkeitsgrades für Oele, ist aber bei der nicht ganz gleichmässigen Beschaffenheit verschiedener Rüböle nicht ganz so exact [1]).

Dr. Lepenau's „Leptometer" (D. R.-P. Nr. 23662) ist in Fig. 119 und 120 (nach Schädler) abgebildet. Dieser Apparat gestattet einen unmittelbaren Vergleich der Viscosität des zu untersuchenden Oeles mit irgend einem beliebigen Normalöl, gewöhnlich Rüböl, unter ganz denselben Bedingungen, indem zwei Oelbehälter in gemeinsamem Bade ver-

[1]) Der Apparat ist zu beziehen von C. Desaga, Universitätsmechaniker in Heidelberg.

einigt sind, von welchen der eine mit dem Normalöl, der andere mit dem zu prüfenden Oele angefüllt ist. Der Ablauf erfolgt gleichzeitig durch gleichgeformte Auslaufspitzen. *A* ist das Bad, in welchem die beiden Oelbehälter *BB* so aufgestellt sind, dass sie sowohl seitlich, als unten und von der Mitte her von der Flüssigkeit des Bades umgeben sind. Zu diesem Behufe ist die mittlere Abtheilung zwischen *B* und *B* oben und unten offen, so dass die Flüssigkeit darin von *A* aus circuliren kann. Die beiden Oelbehälter *BB* stehen unten durch Röhren mit den Hahnkörpern *cc* in Verbindung, von wo aus das Oel durch Dreiweghähne in einen nach vorn conisch erweiterten Rohransatz geht, in welchen je nach Consistenz des Oeles Auslaufspitzen *dd* von verschiedener Weite eingesetzt sind. *tt* sind Thermometer, deren Kugeln in dem Hahnkörper *c* in das dort passirende Oel tauchen, *f* sind Steigröhren zur Entfernung von Luftblasen. Endlich kann durch *g* der Oelinhalt aus *BB* direct abgelassen werden und ist es durch Verstellung des Dreiweghahns sonach möglich, das Oel von *B* aus durch *d* oder durch *g* ablaufen zu lassen oder endlich *B* ganz abzuschliessen.

Bei auszuführenden Versuchen füllt man *A* mit einer Flüssigkeit zum Erwärmen eines der Gefässe *B* mit dem Normalöl, das andere mit dem zu prüfenden Oel, erhitzt auf die gewünschte Temperatur und lässt alsdann beide Oele gleichzeitig aus den Spitzen *dd* auslaufen. Die Volumen oder Gewichte der ausgelaufenen Oele ergeben dann sofort die relative Viscosität des Probeöls im Verhältniss zu dem Normalöl [1]).

Der Apparat giebt ohne Zweifel für gewöhnliche Temperatur ein brauchbares Bild von der Verschiedenartigkeit der Oele, zeigt aber den Missstand, dass die Auslaufspitzen selbst nicht im Wärmebade stehen, so dass sich die Oele in denselben je nach umgebenden Lufttemperaturen auf verschiedene Grade abkühlen müssen. Auch dürfte es schwierig sein, die verschiedenen Ablaufspitzen von völlig gleichen inneren Dimensionen herzustellen. Zum Mindesten sollten diese Röhrchen, wie an der neueren Construction, nicht gebogen sein; denn eine sichere Controle der Dimensionen, genügender Reinigung etc. ist dabei unmöglich.

Verschiedene in neuerer Zeit construirte Viscositätsmesser beruhen auf anderen Principien, als Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeit, und als originell in dieser Beziehung kann der Apparat von J. Chr. Stahl bezeichnet werden. Derselbe besteht in einer Glasröhre, die beiderseits durch eingeschliffene Glasstopfen zu verschliessen ist. Um Weniges unter diesen Glasstopfen ist beiderseits eine Marke angebracht, so dass, wenn man das einerseits verstopfte Glasrohr in senkrechter Stellung mit dem zu prüfenden Oele füllt, dann den zweiten Glasstopfen aufsetzt, zwischen diesem und der Marke immer eine Luftblase von bestimmter Grösse bleibt. Dreht man dann die Röhre um 180°, so dass der vorher obere Stopfen mit Luftblase nach unten zu stehen kommt, so kann man nach

[1]) Der Apparat ist von W. Pensky, Berlin, Wilhelmstr. 122, zu beziehen.

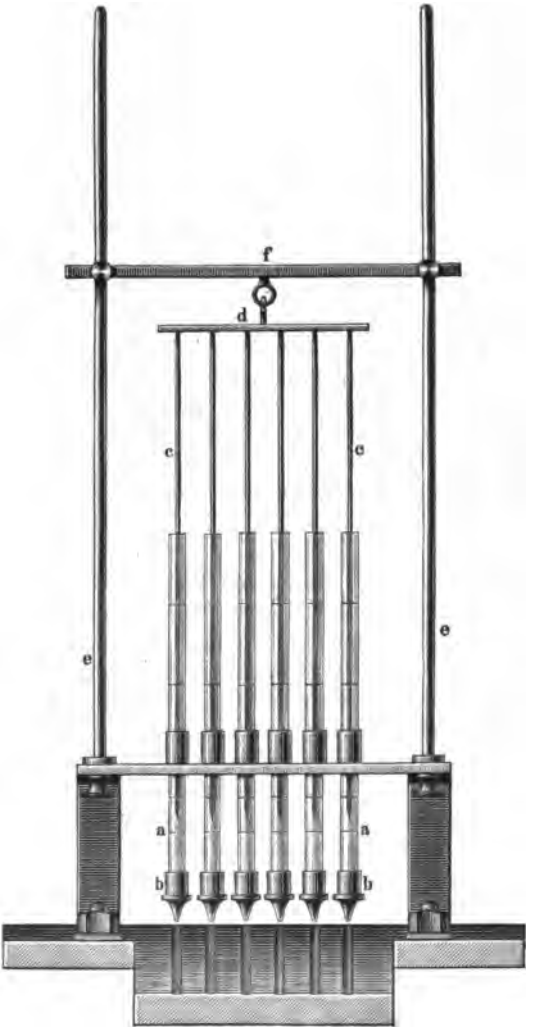
der Zeit, welche die Luftblase zum Aufstieg braucht, die Viscosität messen. Je dickflüssiger das Oel, desto langsamer steigt die Blase. Bei dem Stahl'schen Apparate (D. R.-P. 34 163) ist die Glasröhre in ihrer Längenmitte so mit einer Welle verbunden, dass sie durch Drehung der letzteren leicht um 180° gedreht werden kann. — In dem Laboratorium des Referenten wurden durch Herrn Herbst schon vor Jahren Versuche gleicher Art, der Bestimmung der Viscosität durch aufsteigende Luftblasen, durchgeführt. Die Resultate waren jedoch nicht genügend sicher und exact, was an dem sehr verminderten Gewicht der Luftblase bei nur wenig wechselnder Temperatur, der Schwierigkeit der Beschaffung von Glasröhren ganz gleicher Dimensionen, sowie endlich daran liegen mag, dass die Luftblase aus unbekannten Gründen bei Oelen ein und derselben Viscosität verschiedene Zeiten gebraucht, bis sie sich von ihrem Ausgangsort abgelöst hat und sich in steigende Bewegung setzt. Principiell ist gegen die Methode einzuwenden, dass bei den ungleichen specifischen Gewichten von Oelen ganz gleicher Viscosität die Luftblase in dem schweren Oele rascher in die Höhe steigen muss als in dem leichteren. Aus gleichen Gründen haben wir die Versuche der Bestimmung der Viscosität durch in dem Oele heruntersinkende schwere Körper (Bleikugeln etc.) aufgegeben. Heilmann hat einen Apparat construirt, in dem die Viscosität durch in dem Oel herunterfallende Glaskugeln gemessen werden soll [1]).

Prüfung auf Beständigkeit. Es ist von Wichtigkeit, dass die Schmieröle ihre Consistenz nicht verändern, insbesondere an der Luft nicht dickflüssiger werden. Letztere Eigenschaft zeigen insbesondere die Harzöle oder Mineralöle, die mit Harz versetzt sind. Auf diese Eigenschaft, an der Luft sich zu verdicken und zu verharzen, prüft Nasmith [2]) nach folgender Methode (Fig. 121, a. f. S.). Eine 6 Fuss lange und 4 Zoll breite Eisenplatte, auf deren Oberfläche sechs gleich grosse, der Länge nach gehende Rinnen ausgehobelt sind, wird in geneigter Lage mit einem Gefälle von etwa 1 Zoll auf 6 Fuss aufgestellt und in folgender Weise benutzt: Angenommen, man habe sechs verschiedene Oelsorten zu prüfen und wünsche zu erfahren, welche von denselben am längsten unter Einwirkung der Luft und in Berührung mit dem Eisen flüssig bleibt, so giesst man am oberen Ende der Platte in jede Rinne eine gleich grosse Quantität je eines dieser Oele und zwar gleichzeitig ein. Die Oele beginnen nun gleichzeitig ihren Lauf auf der Platte abwärts; eins hat am ersten Tage einen Vorsprung, ein anderes am zweiten oder dritten Tage; mit dem fünften Tage stellt sich gewöhnlich das richtige Resultat heraus. Die schlechten Oele, wenn sie auch anfangs gut liefen, kommen bald zum Stillstand, während die guten Oele

[1]) Grossmann, „Die Schmiermittel", S. 144.
[2]) Polyt. Centralblatt 1851, S. 162.

ihren Lauf fortsetzen und erst nach allmäliger Gerinnung stillstehen; nach Verlauf von 8 oder 10 Tagen bleibt kein Zweifel mehr, welches Oel dem anderen vorausgeeilt ist.

Fig. 121.



Um in die Rinnen gleichzeitig gleiche Mengen der zu untersuchenden Oele laufen zu lassen, bedient sich Albrecht[1]) des in Fig. 121 abgebildeten Apparates. Ein Gestell, welches auf den seitlichen Ansätzen der Platte befestigt ist, trägt sechs kalibrirte Glasröhrchen *a a*, die genau central über den sechs Rinnen stehen. Das untere Ende der Glasröhrchen ist in eine Messinghülse *b* mit conischem Ausfluss und möglichst enger Auflussöffnung eingekittet. Diese Ausflussöffnungen werden geschlossen durch dünne, unten zugespitzte Messingdrähte *c*, welche an ihrem oberen Ende durch einen gemeinschaftlichen Querstab *d* mit einander verbunden sind. In der Mitte dieses Querstabes ist ein Haken angebracht, der in die Oese eines über dem Querstabe befindlichen in den Stäben *e e* durch Schrauben in seiner Höhe verschiebbaren Steges *f* eingehängt werden kann. Beim Füllen ist das System der Drähte ausgehängt, und letztere verschliessen die Ausflussöffnungen der Glasröhrchen. Nachdem die Oele durch ein in eine feine Spitze

[1]) Max Albrecht, Die Schmiermittel. Riga 1879, 18.

ausgezogenes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke, bei den gezeichneten Grössenverhältnissen bis zur untersten, eingefüllt worden sind, hebt man die Drähte langsam aus, hakt im Bügel *f* ein und hat auf diese Weise eine gleichzeitige Speisung der Rinnen mit gleichen Mengen Oel bewirkt.

Da in der Wärme die verharzende Eigenschaft der Oele erheblich stärker ist, prüft man am einfachsten in der Art, dass man einige Tropfen des Oeles auf einer Glasplatte ganz dünn ausstreicht und letztere im Luftbade einige Tage auf 60° erwärmt. Je nach Verharzbarkeit des Oeles wird früher oder später ein Festwerden zu bemerken sein.

Prüfung auf Reibungswiderstand. (Schmierfähigkeit.) Wie weit durch ein Schmiermittel die Reibung vermindert wird, lässt sich entweder direct durch Bestimmung des Reibungscoefficienten oder indirect durch die Erwärmung, welche ein mit dem Versuchsöle geschmiertes Lager bei einer bestimmten Anzahl Umdrehungen zeigt, nachweisen.

Manche Apparate, welche zur Bestimmung des Reibungswiderstandes dienen, erlauben zugleich noch die Beurtheilung des chemischen Verhaltens des Schmiermaterials unter dem Einfluss starker Reibung (Verdickung, Verharzung etc.), des Materialverbrauchs sowie der Schmierfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Bei dem Mangel eines absoluten Maasses für die Schmierfähigkeit sind selbstverständlich alle Resultate nur relative, d. h. sie ergeben nur, in wie weit das untersuchte Material in günstigem oder ungünstigem Sinne von einem notorisch guten, als Norm dienenden Schmiermittel abweicht.

Bei Durchführung der Versuche kann nach zweierlei Principien vorgegangen werden. Man kann die zur Prüfung benutzten reibenden Flächen (Platten, Lager und Achsen) gerade nur mit der zur Schmierung nöthigen Menge des Oeles versehen und bei dem Versuche neben Reibungscoefficienten oder Temperaturerhöhung der reibenden Theile die Zeit bestimmen, welche bei einem jeweils angewendeten Minimalquantum des Oeles bis zur Beendigung des Versuches, d. h. bis zum völligen Verbrauch des Oeles (was sich durch plötzliche starke Reibung bezw. Temperaturerhöhung zu erkennen giebt), verstreicht, oder aber man kann mit einem Ueberschuss von Oel arbeiten, wobei man die Reibungscoefficienten bezw. die Temperatursteigerungen ermittelt, die sich innerhalb einer zu wählenden Versuchsdauer zeigen.

Leider ist bis jetzt noch kein Apparat zur Bestimmung der Schmierfähigkeit von Oelen construirt, der allen an einen solchen zu stellenden Anforderungen entspricht. Die technische Schwierigkeit der Herstellung solcher reibender Flächen (Achsen, Lager, Platten etc.), die sich unter starkem Druck und starker Erwärmung nicht verändern, die sich insbesondere gleich bleiben, wenn man nach einander dünne und dicke Oele prüft, die Schwierigkeit, ja fast Unmöglichkeit, das Probeöl zwischen den reibenden Flächen gleichmässig zu vertheilen, ohne dass ein Theil davon

herausgepresst wird, die Wärmeverluste, welche theils durch Leitung durch die Metalltheile des Apparates, theils durch Strahlung eintreten, sind Missstände, welche sämmtlichen Apparaten dieser Art theilweise oder ganz anhaften. Die besten Erfahrungen wird man immer noch dann machen, wenn man seinen Apparat immer nur unter möglichst gleichen Bedingungen zur Prüfung benutzt, wenn man also Oele von nicht zu sehr abweichender Consistenz und bei nicht zu sehr wechselndem Druck der reibenden Flächen, auch bei möglichst gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit der Achsen etc. und möglichst gleicher Lufttemperatur, der Prüfung unterzieht. Von den einzelnen Apparaten eignen sich vermöge ihrer Construction die einen mehr für leichte, die anderen mehr für schwere Oele.

Endlich mag auch noch vorausgeschickt werden, dass sich Normen bezüglich der mit den Apparaten verschiedenen Systems mit bestimmten Oelen zu erhaltenden Resultate nicht aufstellen lassen. Dafür sind die Apparate zu ungleich gebaut und die Versuchsbedingungen zu schwer völlig gleich zu gestalten, so dass man für jeden Apparat seine Normen selbst feststellen muss, d. h. man muss ermitteln, welche Resultate man unter Anwendung von Repsöl oder einem anderen als Norm beliebten Oel erhält, und darauf die Resultate mit den zu prüfenden Oelen beziehen.

Von den zahlreichen Apparaten dieser Art seien hier nur die wichtigsten beschrieben.

Apparat von Mac Naught (Glasgow). Bei diesem wird der Schmierwerth durch directe Beobachtung des Reibungswiderstandes beurtheilt; er ist Fig. 122 in der Vorderansicht, Fig. 123 von der Seite abgebildet ($^1/_2$ natürlicher Grösse). Nur die Vorrichtung der reibenden Teller wurde in verticalem Schnitt dargestellt. *A* ist eine senkrecht stehende Spindel, die entweder mittelst Gestells *B* und Schraube *C* an eine Tischplatte festgeschraubt, oder auf andere Weise ein- für allemal befestigt wird. *D* ist eine Schnurscheibe oder ein anderes Treibrad, von wo aus Spindel *A* in Bewegung gesetzt wird, *E* eine glatt polirte, mit aufgebogenem Rand versehene, an der Spindel festsitzende Messingplatte, *F* eine ebensolche aus harter Legirung hergestellte Platte, jedoch ausser Verbindung mit der Spindel und nur lose auf *E* aufliegend, so dass sie bei Drehung dieser letzteren durch Friction mit fortgenommen wird. Der auf Platte *F* stehende Stift *a* schlägt dabei an den horizontalen Stift *b* an und bringt die mit letzterem in Verbindung stehende Zunge *c* der Wage *G* zur Ablenkung. Wage *G* ist gebildet durch den Wagebalken *HH*, an dessen kürzeren Arm ein Gewicht fest aufgeschraubt ist, während der längere mit Scala versehene Arm ein verschiebbares Gegengewicht *J* trägt.

Zur Prüfung des Oels giebt man einige Tropfen davon auf die untere Messingplatte und bringt die Spindel mit circa 500 Umdrehungen pro Minute in Rotation. Scheibe *F* wird mitgerissen und drückt um so kräftiger auf Zunge *c*, je geringer die schmierende Wirkung des Oeles

ist. Durch Verschiebung des Laufgewichtes, welches bei Beginn des Versuches, also bei ruhendem Apparat, genau auf 0 stehen muss, nach aussen zu, bringt man die abgelenkte Zunge wieder auf den 0-Punkt zurück, und je weniger jene Verschiebung nach aussen beträgt, um so grösser ist der Schmierwerth des betreffenden Materials. Gleiche Geschwindigkeiten und gleiche Dauer der Versuche vorausgesetzt, verhalten sich sonach die Schmierwerthe zweier Oele umgekehrt wie die Entfernungen des Laufgewichts vom Nullpunkt.

Wenngleich dieser Apparat von sinnreicher Construction und für Beurtheilung der Schmierfähigkeit unter geringem Druck wohl geeignet

Fig. 122.

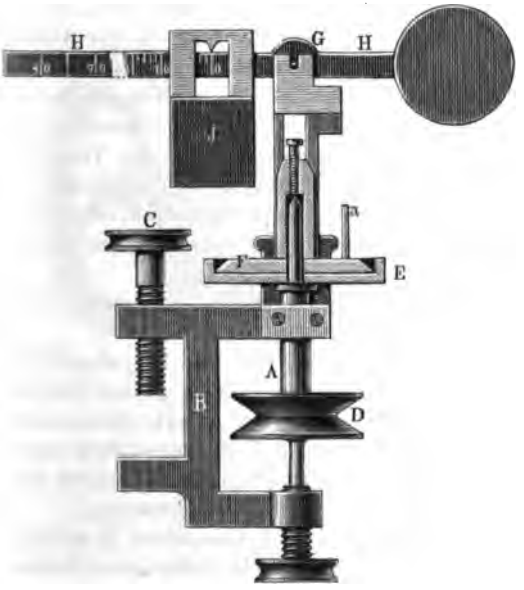
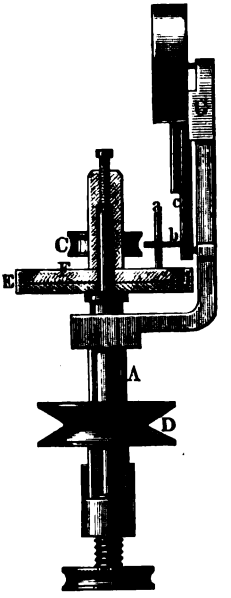


Fig. 123.



ist, lässt er das Verhalten der Schmiermaterialien unter starkem Druck, welcher Fall doch wohl der häufigere sein dürfte, nicht erkennen.

Duske [1]) hat den Apparat durch Anbringen eines Belastungshebels auch für stärkeren Druck eingerichtet, doch entsprechen die Verhältnisse auch an dieser Duske'schen Construction entfernt nicht dem starken Druck in den Lagern von Eisenbahnwagen, schweren Maschinen u. s. w.

Es ist ausserdem als ein, durch Anbringen eines Thermometers allerdings leicht zu corrigirender, Fehler des Apparates zu bezeichnen, dass er die Temperatursteigerung, die in dem reibenden Metall eintritt, nicht bestimmen lässt. Will man von der Temperatur absehen, so

[1]) Dingl. pol. Journ. **164**, 19; **258**, 352.

empfiehlt sich die von Woodbury [1]) beschriebene Einrichtung der oberen Platte (F), die hier mit hohlem ringförmigem Ausguss versehen ist, durch die man zum Ausgleich der Temperatur Wasser hindurch circuliren lassen kann. Auch ist sie gegen Wärmeausstrahlung durch eine Kapsel von Hartgummi geschützt. Um endlich auch noch die Reibung der oberen Verticalachse auszuschliessen, wendet derselbe statt der ruhenden Lager zwei entgegengesetzt sich drehende Lager an, so dass das rechtsdrehende Reibungsmoment der einen Lagerfläche das links drehende der anderen aufheben kann. Die Einleitung der Bewegungen erfolgt durch Schnüre von der Hauptantrittswelle aus.

Bailey's Pendel-Probirapparat [2]). Derselbe besteht aus einem Pendel, an welchem ein Gelenk befestigt ist, das die Pendelbewegung auf ein kleines, auf horizontaler Messingplatte hin- und herreibendes Stück Messing überträgt. Die Qualität des Oels wird nach der Anzahl der Pendelschwingungen beurtheilt, die man beim Aufgeben von 1 oder 2 Tropfen des zu untersuchenden Materials auf die Messingplatte beobachtet. Der Apparat soll, indem man den Versuch mit demselben Oel nach 2 bis 3 Tagen wiederholt, besonders geeignet sein, das Verhalten des Oels unter dem oxydirenden Einfluss der Luft kennen zu lernen.

Crossley's Dynamometer [3]). Mit diesem wird der Kraftverlust ermittelt, der beim Schmieren von Spindeln mit verschiedenen Sorten Oel entsteht.

Waltjen's Reibungswage [4]). Mit dieser bestimmt man direct den Reibungscoefficienten.

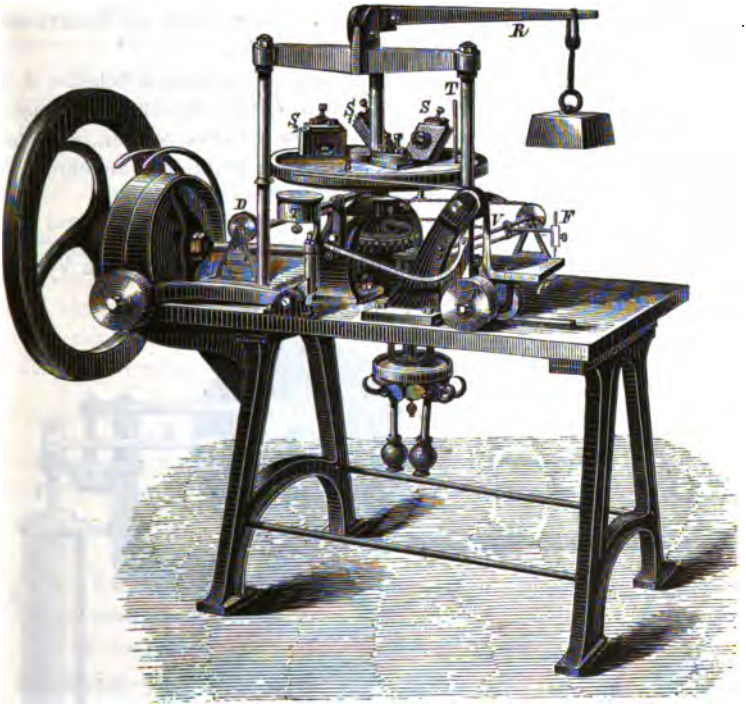
Der Apparat von Deprez und Napoli [5]) ist Fig. 124 abgebildet. Er gestattet die directe Messung der durch die Reibung zweier Flächen unter dem Einfluss des Schmiermittels verzehrten Arbeit, welche entweder als Fläche aufgezeichnet oder sogleich in Verhältnisszahlen angegeben wird. In ersterem Fall wird durch das von dem Apparat aufgezeichnete Diagramm ein graphisches Vergleichsmittel geboten.

Auf der glattpolirten Scheibe A ruht eine ebensolche B mittelst dreier unter einem Winkel von 30^0 geneigt darin befestigter Backen S, S_1, S_2, deren jede der Scheibe A genau 10 qcm Berührungsfläche darbietet. Letztere übertragen den durch den Gewichtshebel R ausgeübten Druck gleichförmig vertheilt auf Scheibe A, welche von der Riemenscheibe D aus in Rotation versetzt wird; durch die Reibung zwischen A und den Backen S, S_1, S_2 wird Scheibe B mitgenommen. Am Umfang dieser letzteren ist ein dünnes Stahlband angebracht, dessen zweites Ende am Umfange einer zwischen Spitzen leicht drehbaren Rolle befestigt ist, welche mit dem in der Ruhelage senkrecht hängenden Pendel P

[1]) Wagner's Jahresbericht 1885, S. 1119.
[2]) Prakt. Maschinenconstructeur, Jahrg. 11, S. 393.
[3]) Prakt. Maschinenconstructeur II, 393.
[4]) Dingl. polyt. Journ. **161**, 248.
[5]) Dingl. polyt. Journ. **226**, 30.

aus einem Stück besteht. Die Drehung der Scheibe B bewirkt somit einen Ausschlag des Pendels P, welcher um so grösser ist, je stärker die Backen S, S_1, S_2 auf A reiben. Durch einen Vorsprung an P, der in dem verticalen Schlitze V des horizontal und vertical zur Drehachse des Pendels auf dem Tische der Maschine gerade geführten Wagens C geführt ist, wird eine dem Ausschlage des Pendels und dem Reibungswiderstande proportionale Verschiebung des Wagens veranlasst. Senkrecht zur Richtung dieser Verschiebung wird ein Stift F mit von der Tourenzahl der Scheibe A abhängiger Geschwindigkeit über den Wagen

Fig. 124.



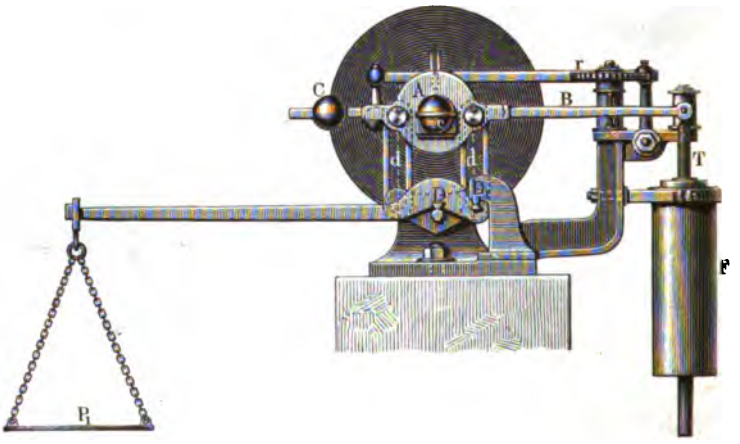
C bewegt, auf welchem sich ein Papierstreifen aufgelegt befindet. Durch beide Bewegungen, deren eine dem Reibungswiderstande an der Scheibe A, deren andere dem Wege derselben proportional ist, wird ein Diagramm gezeichnet, dessen Fläche (Product aus Kraft und Weg) der Reibungsarbeit direct proportional sein muss. Unter sonst gleichen Umständen verzehrt ein schlechtes Schmiermaterial mehr, ein gutes weniger Arbeit durch Reibung und es kann daher aus der Grösse der erhaltenen Diagrammflächen ohne Weiteres der Werth des geprüften Schmiermittels abgeleitet werden.

Um die Diagrammflächen nicht berechnen zu müssen, ist an dem Apparat noch eine Vorrichtung angebracht, welche die sofortige Ablesung der Verhältnisszahl der während einer bestimmten Zeit bei Anwendung irgend eines Schmiermittels verbrauchten Reibungsarbeit gestattet. Dieselbe besteht aus einer Rolle *T*, welche durch eine Feder beständig gegen den Umfang einer mit *A* concentrischen Scheibe anliegend erhalten wird. Die Achse dieser Rolle kann alle möglichen Neigungen in einer und derselben verticalen Ebene annehmen und ist mit Pendel *P* in der Weise verbunden, dass sie gegen die Horizontale stets den gleichen Winkel einschliesst, den jenes mit der Verticalen bildet. Die von diesem Apparate angegebene Tourenzahl der Rolle ist der Anzahl der durch Reibung verzehrten Meterkilogramme proportional und kann sofort zur Beurtheilung des Werthes des geprüften Schmiermittels dienen.

Von dem zu prüfenden Oele giebt man 5 *g* zwischen Scheibe *A* und die Backen *S*, S_1, S_2. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss die Umdrehungsgeschwindigkeit möglichst gleich erhalten werden, wozu noch ein besonderer, unter dem Tische sichtbarer Regulator angebracht ist (Resultate mit diesem Apparate vergl. S. 347 u. 349).

Die Reibungswage von Sayol und Petit. Dieselbe ist beistehend (Fig. 125) abgebildet. Sie enthält als Reibfläche einen Versuchs-

Fig. 125.



zapfen, der auf der Hälfte seines Umfanges durch Lagerschale *A* umschlossen ist. Der Zapfen steht direct mit der Transmission in Verbindung und hat an seinen Enden Backenansätze, die das Lager immer an demselben Platze erhalten. In Schälchen *c* sammelt sich das ablaufende Oel. Das obere Lager und die Schmierschale stehen in einem gusseisernen Rahmen, der beiderseits durch Arme verlängert ist, deren einer das Gegengewicht *C* trägt, während der andere, längere, *B*, einen Bleistift

führt. Der ganze Gusseisenrahmen, incl. Ansätze, muss sich im Zustande des Gleichgewichts befinden. Der Bleistifthalter wird, um den Ausschlag des Hebels zu mässigen, von unten durch einen Schwimmer gestützt, welcher aus dem in Wasser schwimmenden Metallcylinder F mit aufwärtsstehender zugespitzter Stange T gebildet ist. Eine doppelte Sperrklinke begrenzt den Ausschlag des Hebels nach beiden Seiten. Der Druck auf das Lager wird vermittelst verticaler Stangen dd ausgeübt, welche den gusseisernen Rahmen des Wagebalkens mit einem ebenfalls gegossenen Stücke verbinden. In diesem sitzt das Stahlprisma D, dessen Schneide genau in der Verticalen der Achse des Versuchszapfens liegt. Auf D ruht ein horizontaler Hebel und drückt von unten nach oben auf Schneide D_1, welche mit der Fundamentplatte des Apparates in starrer Verbindung steht. Das andere Ende des Hebels trägt die Wagschale P_1, auf die man die für den gewünschten Druck erforderlichen Gewichte legt.

Der zu ermittelnde Kraftaufwand P äussert sich nach dem Stande der Schwimmerachse, welche die Basis des Systems bildet, wozu natürlich nöthig ist, dass sich der Schwimmer frei vertical in einem cylindrischen, bis zu bestimmtem Niveau mit Wasser gefüllten Recipienten bewegen kann. Das Niveau wird so regulirt, dass, wenn der Wagebalken aufwärts steht, der Schaft des Schwimmers das obere Ende des Bleistifts berührt, ohne auf ihn zu drücken.

Ist s der Querschnitt des Schwimmers, S der des Recipienten, $S - s$ also der ringförmige von dem Wasser eingenommene Querschnitt und bezeichnet man mit K das Verhältniss $\frac{s}{S-s}$ des Querschnittes des Schwimmers zu dem von dem Wasser eingenommenen, so erhebt sich bei einer Einsenkung h die Flüssigkeit auf Kh und der Druck unter dem Schwimmer ist

$$P = (Kh + h)\, sd,$$

wobei d die Dichtigkeit der Flüssigkeit bezeichnet. Für Wasser $= 1000$ gesetzt, hat man

$$P = (Kh + h)\ 1000\ s = (K + 1)\ hs \times 1000.$$

Der Werth von K wird so gewählt, dass jeder Centimeter Einsenkung des Schwimmers einer Kraft $P = 100\,g$ entspricht. Ist dann L die Länge des Wagebalkens, r der Radius des Zapfens, so wird die Tangentialkraft f, auf den Zapfenumfang bezogen, ausgedrückt durch

$$\frac{f}{P} = \frac{L}{r}, \text{ woraus } f = \frac{PL}{r},$$

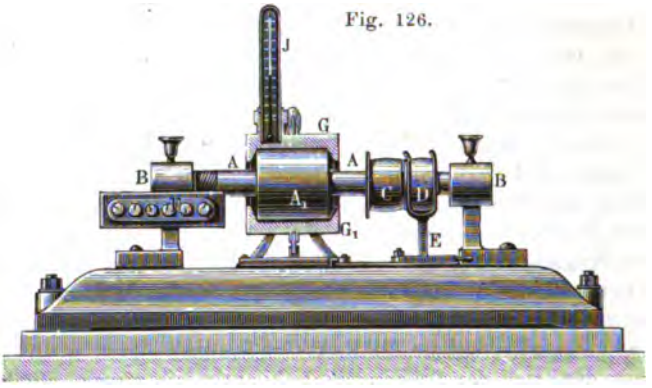
und die Reibungsarbeit ist für n Touren pro Minute

$$T = \frac{n}{60} \times 2\pi rf$$

in Kilogrammen pro Secunde.

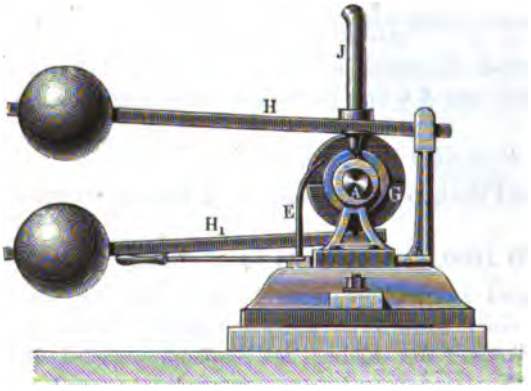
Ingram und Stapfer's Apparat. Bei diesem Apparat wird der Reibungswiderstand nach der Erwärmung bemessen, die an einem Achsenlager nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen und unter bestimmtem Druck eintritt. Derselbe ist Fig. 126 in der Vorderansicht —

Fig. 126.



die Lagerkapsel im Verticalschnitt —, Fig. 127 von der Seite abgebildet (Maassstab 1 : 8). *A* ist eine in den Lagern *B B* ruhende Welle, die durch die Riemenscheibe *C* in Bewegung, durch die Leerscheibe *D* abgestellt wird; *E* ist der Ausrücker für den Riemen. Durch die am einen Ende der Welle befindlichen Schraubengänge überträgt sich die Bewegung auf das Zählwerk *F*. Bei A_1 ist die Welle *A* wulstartig verstärkt und hier von den beiden messingenen Lagerkapseln *G* und G_1 umschlossen. Mittelst der Hebelarme *H* und H_1 können die beiden Kapselhälften je nach Stellung der verschiebbaren Gewichte mehr oder minder stark gegen die Achse angepresst werden. *J* ist ein in der oberen Lagerschale befestigtes Thermometer.

Fig. 127.



Bei Ausführung der Proben kann man in zweierlei Weise verfahren: entweder man lässt den Apparat so lange laufen, bis das Thermometer durch die eingetretene Erwärmung um eine bestimmte Anzahl von Temperaturgraden gestiegen ist, notirt dann die Umdrehungszahl, oder aber man giebt eine bestimmte Anzahl von Umdrehungen und notirt die

Temperaturgrade, um welche sich die Lagerkapsel erwärmt hat. Je mehr Umdrehungen im ersteren, je geringer die Temperatursteigerung im letzteren Fall, um so höher muss der Schmierwerth des untersuchten Materials sein. Meist wird nach ersterem Princip verfahren. Man nimmt die Lagerkapseln ab, giebt, nachdem sie gut mit Weingeist gereinigt sind, 5 bis 6 Tropfen (man kann sich hierzu auch einer ganz kleinen Glaspipette bedienen) des zu untersuchenden Oeles auf, bringt die Kapseln wieder an Ort und Stelle, setzt das Thermometer ein und belastet mittelst der beiden Hebel auf ein bestimmtes Gewicht. Nachdem dann noch der Stand von Thermometer und Zählwerk notirt ist, wird die Welle mit einer Geschwindigkeit von 200 bis 600 Touren pro Minute in Rotation versetzt. Es ist nothwendig, bei jedem Versuch mindestens 5000, besser 10 000 Umdrehungen zu geben, auch muss, nachdem der Apparat wieder stillsteht, der Stand des Thermometers sofort, selbstverständlich auch derjenige des Zählwerkes, notirt werden. Sollte, was bei ganz schlechtem Material leicht eintritt, das Thermometer schon vor der angegebenen Umdrehungszahl zu hoch (mehr als 100°) steigen, so muss der Versuch schon früher abgebrochen werden. Dividirt man nun die Umdrehungszahl durch die Anzahl der Grade, um welche sich das Lager erwärmt hat, so erhält man die Anzahl der Umdrehungen für je 1° Erwärmung. Je grösser der erhaltene Quotient, desto höher ist der Schmierwerth des untersuchten Oeles. Sehr übersichtlich werden für vergleichende Versuche die Resultate, wenn man sie durch Curven darstellt, auf deren Ordinaten die Temperaturgrade, auf deren Abscissen die Umdrehungszahlen aufgetragen sind. — Nach Albrecht erwärmt sich bei vegetabilischen Schmierölen mittlerer Qualität mit 10 000 Umdrehungen das Lager um 16 bis 21° C., bei vorzüglichen mineralischen Schmierölen kommen auf eine gleiche Temperaturerhöhung nach des Verf. Beobachtungen 30 000 und mehr Umdrehungen bei voller Belastung.

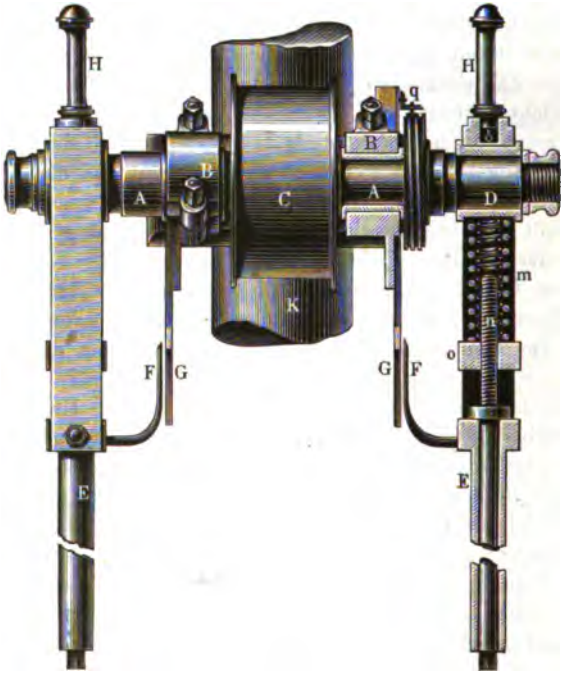
Um gleichzeitig festzustellen, ob die Schmierfähigkeit eines zu untersuchenden Materials eine dauerhafte sei, setzt man den geöffneten Apparat nach etwa eintägiger Ruhe, aber ohne ihn frisch mit Oel zu beschicken, wieder in Bewegung. Das Oel ist nun dem Einfluss der vorhergehenden Schmierprobe und des Sauerstoffs der Luft unterlegen und beinahe immer zeigt sich jetzt in Folge von Erhärtung, Verharzung oder Verdunstung ein ungünstigeres Resultat. Gute Oele müssen sich beim ersten und zweiten Versuch möglichst gleich bleiben. Wiederholt man diesen Versuch noch ein zweites und drittes Mal, so treten die Differenzen noch stärker hervor.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist es, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit möglichst gleich bleibt, die gesammte Versuchsdauer annähernd constant gewählt wird und dazu der Apparat so aufgestellt ist, dass er keinen zu grossen Temperaturschwankungen unterliegt. — Seiner ganzen Bauart nach eignet er sich nur zur Prüfung leichterer Oele.

Auch bei dem Apparate von Willig[1]), bei welchem um einen Metallconus eine ebenfalls conische, genau eingeschliffene Metallfläche rotirt, wird die Reibung aus der Erwärmung bemessen.

Thurston-Henderson's Oelprobirmaschine. Ausgehend von der Thatsache, dass die von einem Schmieröle verrichtete Arbeit sich darin markirt, dass die durch Cohäsion zusammengehaltenen Oelmolecüle bei Drehung der Achse aus einander gerissen werden müssen und dass sie sonach als Widerstand auftritt, der nach einer der schon beschriebenen Methoden gemessen werden kann, dass aber zweitens diese innere Arbeit sich theilweise in Wärme umsetzt und die benachbarten Theile der Lager

Fig. 128.

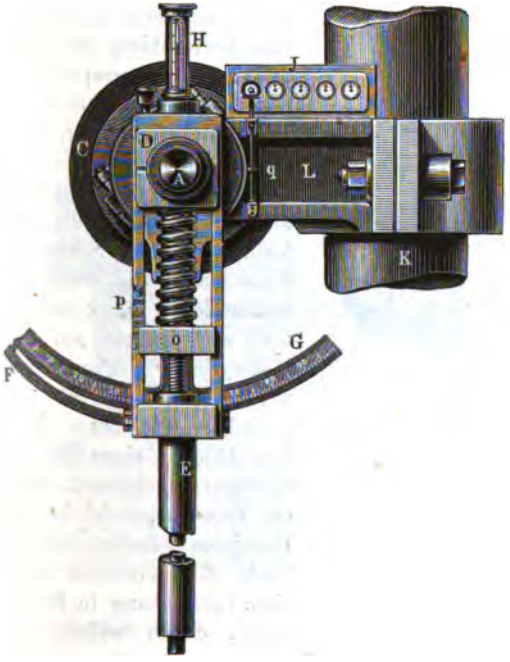


und Achsen erwärmt, hat Professor Thurston einen Apparat construirt, mit welchem beides, der Reibungswiderstand (Zerreissungsarbeit) und die Erwärmung der Achse bezw. des Lagers gemessen werden kann. Fig. 128 u. 129 stellt den von Henderson modificirten Thurston'schen Apparat nach der auf der Hauptwerkstätte der Königl. Bayer. Pfälz. Bahnen verbesserten Westhoven'schen Construction dar (Maassstab 1 : 8). Fig. 128 giebt die Vorderansicht, linkerseits im Aufriss, rechts im Verticalschnitt; Fig. 129 die Seitenansicht. Welle *A* ruht in den beiden

[1]) Wagner's Jahresber. 1883, S. 1162 (mit Zeichnung).

Lagern *BB* und wird durch die Riemenscheibe *C* in Rotation versetzt. Beiderseits ragt Welle *A* über die Lager *BB* hinaus, und wird hier von den messingenen Schalen *DD* umschlossen, an welch letzteren die belasteten Arme *EE* befestigt sind und pendelartig herunterhängen. Das untere Schalenpaar *DD* wird durch die starken Sprungfedern *m* gegen die Achse *A* angedrückt und kann dieser Druck mittelst Schraube *n* beliebig verstärkt oder verringert werden. Ein an der Mutter *o* befestigter Zeiger zeigt nach Art einer Federwage auf der Scala *p* den Druck der Federn auf das Lager in Kilogrammen per Quadratcentimeter an. Bei Drehung der Achse *A* werden die anhängenden Arme *EE* in der Richtung der Drehung abgelenkt und lässt sich der Grad der Ablenkung mittelst der Zeiger *FF* auf den Quadranten *GG* ablesen. Manche Scalen geben ausser der Ablenkung zugleich auch den daraus umgerechneten Reibungscoëfficienten an, was jedoch keinen praktischen Werth hat. In den oberen Schalen *DD* ist je ein Thermometer *H* zur Bestimmung der Reibungswärme eingesetzt; das Zählwerk *J* giebt die Anzahl der Umdrehungen an. Seine Bewegung erhält es durch eine auf der Versuchsachse sitzende Schnecke, deren Rotation durch die Zahnrädchen *q* übersetzt wird. Als Träger des Ganzen dient Säule *K* mit den zwei Armen *L*.

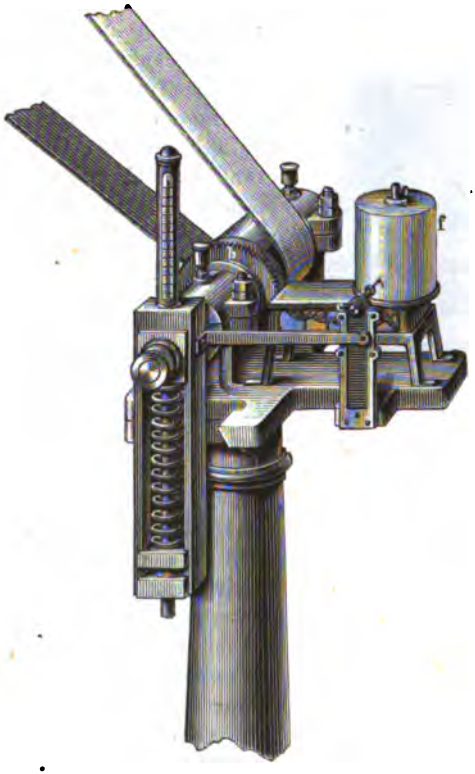
Fig. 129.



Bei Ausführung der Proben wird das zu untersuchende Oel in einem kleinen Glasröhrchen oder Glaspipettchen durch ein in der oberen Schale befindliches Oelloch auf das gut gereinigte Lager gegeben, Stand des Thermometers und Tourenzählers werden notirt und die Achse mit circa 300 Touren pro Minute in Rotation gesetzt. Von 500 zu 500 oder 1000 zu 1000 Umdrehungen notirt man die Temperatur und die Ablenkung der Pendelarme an den Quadranten, und wenn die Temperatur durch die Reibung um ungefähr 30° gestiegen ist, was circa $^1/_2$

bis 1 Stunde Zeit in Anspruch nimmt, wird der Apparat wieder abgestellt. Dasjenige Oel, welches bei gleicher Erwärmung der Lagerschalen die geringste Ablenkung des Pendelarmes und die grösste Tourenzahl ergiebt, ist das beste. Als ein grosser Vorzug dieses Apparates muss bezeichnet werden, dass er die Prüfung der Oele unter beliebigem, insbesondere auch sehr starkem, der Belastung einer Eisenbahnwagenachse z. B. entsprechenden Druck, sowie die vergleichsweise und gleichzeitige Prüfung zweier Oele (Normalöl und Versuchsöl) erlaubt.

Fig. 130.

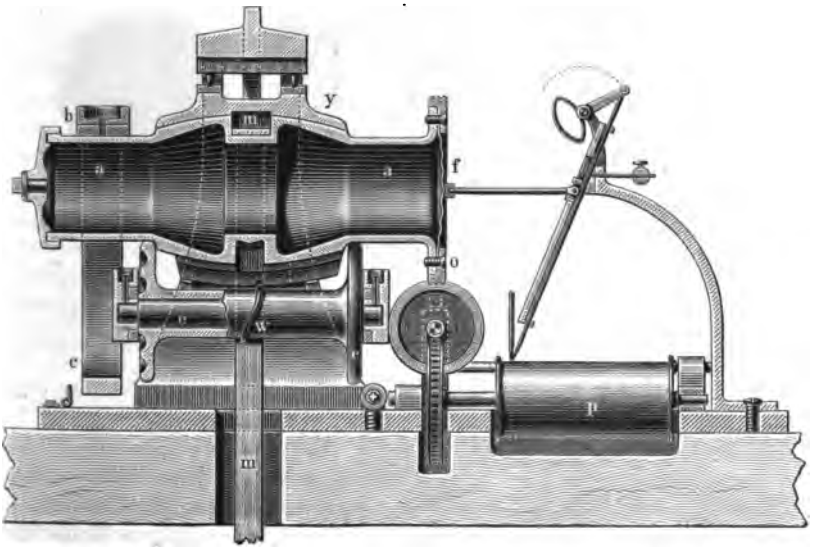


Fr. Luchs (D. R.-P. Nr. 14117) hat den Thurston-Henderson'schen Apparat dahin abgeändert, dass durch eine selbstthätige Vorrichtung der Pendelausschlag in graphischer Gestalt aufgezeichnet wird. In beistehender Fig. 130 lassen sich die betreffenden Theile erkennen; *b* ist eine an der Versuchswelle befestigte kleine Schnecke, deren Bewegung, durch die Zahnrädchen bei *c* bedeutend verlangsamt, auf den Hohlcylinder *f* übertragen wird. Letzterer ist abnehmbar und zum Auf- und Ablegen eines Papierstreifens eingerichtet. Oben am Versuchspendel ist ein Hebelarm befestigt und das Ende des letzteren setzt eine Vorrichtung in Bewegung, durch welche die Ablenkungen des Hebels mittelst eines Stiftes auf den Papierstreifen der langsam rotirenden Trommel *f* übertragen bezw. graphisch aufgezeichnet werden. Da bei diesem Apparate unter sonst gleichen Bedingungen die Reibung proportional dem Sinus des Ausschlagwinkels ist und der Stift genau um diesen Sinuswerth in einem Schlitze senkrecht auf- und abwärts bewegt wird, so ist der mechanische Effect (Schmierfähigkeit) eines Schmieröles genau umgekehrt proportional den Verticalabständen der von dem Bleistifte aufgezeichneten Linie von der bei Ruhelage des Pendels durch den Bleistift aufgezeichneten Grundlinie. Das auf den Cylinder aufgelegte Papier ist mit einem

System horizontaler und verticaler Parallellinien versehen und da die Abstände der letzteren immer einer bestimmten Tourenzahl der Versuchswelle entsprechen, kann am Schluss des Versuches die Gesammtzahl der Umdrehungen ohne Weiteres auf dem Papierstreifen abgelesen werden. Wählt man endlich auch noch die Abstände der Horizontallinien so, dass sie dem Sinuswerth von 1^0 gleich sind, so lassen sich die Reibungswerthe sehr einfach berechnen. (Der Apparat ist zu beziehen durch die „Frankenthaler Maschinen- und Armaturfabrik Klein, Schanzlin und Becker" zu Frankenthal, Rheinpfalz.)

Die Oelprobirmaschine von R. Jähns[1]) (D. R.-P. Nr. 14116) beruht auf gleichem Princip wie die Thurston'sche, insofern auch hier der Reibungswiderstand und die in deren Achse eintretende Erwärmung

Fig. 131.

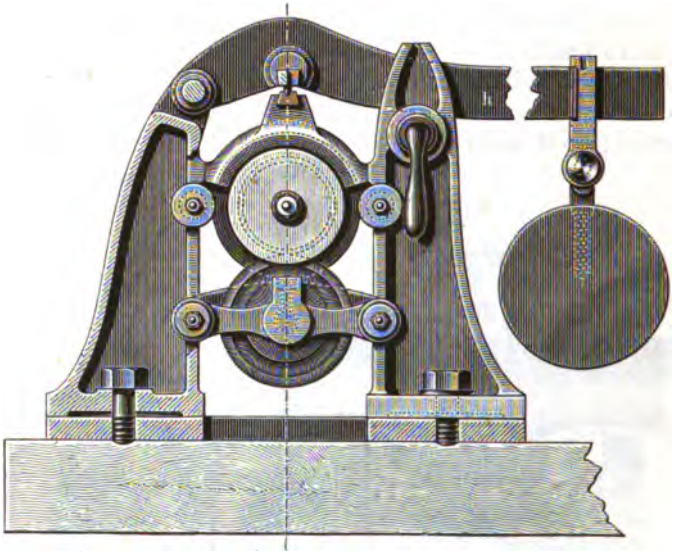


bestimmt werden. Nur erfolgt die Wärmemessung durch Bestimmung der Ausdehnung einer Federplatte, die an der hohlen mit Aetherdampf gefüllten Versuchswelle befestigt ist. Auch findet bei Messung des Reibungswiderstandes die Berührung zwischen Probeachse und Lagerschale nur auf einer Linie statt, so dass die durch wechselnde Reibungsflächen bedingten Versuchsfehler nach Möglichkeit vermieden sind. Fig. 131 und 132 (a. f. S.) bedeutet *a* die hohle Versuchswelle, *b* die aus gehärtetem Stahl hergestellte Versuchsschale, deren Reibungsfläche gegen *a* dadurch auf ein Minimum reducirt ist, dass der Durchmesser des Schalenkreises etwas grösser als derjenige der Versuchswelle ist, so dass Berührung beider nur auf einer Linie parallel der Achse der Versuchswelle stattfindet.

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 27, 384.

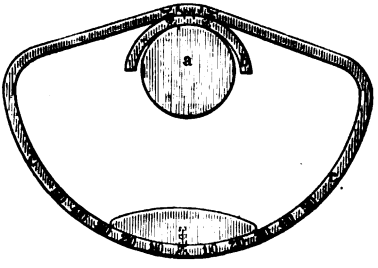
Die Schale selbst bildet den oberen Theil eines bügelförmigen Pendels (Fig. 133), dessen untere Hälfte vermöge Vertheilung der Masse ein grösseres Schwingungsmoment als die obere besitzt. Bei Prüfung eines Oeles bringt man letzteres zwischen Achse und Schale und setzt die Achse mittelst Treibriemens *m* in Rotation. Die Neigung des Pendel-

Fig. 132.



bügels *c* giebt das Maass für die Schmierfähigkeit, welch letztere auch hier dem Sinus dieses Winkels umgekehrt proportional ist.

Fig. 133.



Um auch die Erwärmung des Zapfens unter dem Einfluss eines Oeles vergleichsweise zu ermitteln, liegt auf dem mittleren Wulst der Achse eine entsprechend gekrümmte Schale *y*, die mittelst Hebel *h* und eines Laufgewichtes unter verschiedenem Druck gegen *a* angepresst werden kann. Nach unten ist die Achse nur durch die beiden Rollen *ee* unterstützt, doch ohne dabei irgend wesentliche Reibung bezw. Erwärmung zu erzeugen. Auf diese Art ist Schale *y* nahezu thermisch isolirt. Die hohle Versuchsachse ist mit Aetherdämpfen angefüllt und auf der einen Seite durch die Federplatte *f* verschlossen. Erwärmt sich die Achse, so dehnt sich der Aether aus (um das Zehnfache der atmosphärischen Luft), drückt die Federplatte nach aussen und bewegt durch entsprechende Uebersetzung einen

Schreibstift. An letzterem vorüber bewegt sich ein Papierband *p*, dessen Bewegung von der Schnecke bei *o* aus durch Uebersetzung geschieht. Bei 250 Umdrehungen pro Minute schreitet das Papierband um 3,75 mm vorwärts. Um durch den Stift keine Reibung zu erzeugen, ist eine Vorrichtung vorhanden, durch die ein momentanes Andrücken desselben nur alle 15 Secunden erfolgt. Die einzelnen Punkte geben ein genügendes Bild der Curve, welch letztere, so lange noch genügend Oel vorhanden, constant verläuft, dann aber in dem Maasse, als die aufgegebene Oelmenge (12 Tropfen) wiederholt in Anspruch genommen und aufgebraucht wird, mehr und mehr in die Höhe steigt. Die Abscissen der Curve entsprechen den Umdrehungen der Achse, somit auch dem zurückgelegten Wege des Oeles, die Ordinaten seiner Zustandsänderung bezw. Erwärmung, so dass man in der Curve ein Bild der Beziehungen zwischen Weg und Widerstand innerhalb eines und desselben Zeitabschnittes erhält. Das Product beider giebt die Grösse der Widerstandsarbeit. Dieses Product wird unmittelbar durch diejenige Fläche dargestellt, welche von der Curve selbst und der durch den Anfangspunkt derselben gehenden Abscisse, die Lufttemperaturlinie, begrenzt wird. Das Qualitätsverhältniss verschiedener Schmieröle zu einander kann durch die Producte aus diesen Flächenräumen in die Grösse der Sinus der Pendelausschlagswinkel ausgedrückt werden. Unter Berücksichtigung des Preises der Materialien kann man so zu deren ökonomischem Nutzwerth gelangen, was durch folgende von Jähns gegebene tabellarische Uebersicht der mit einigen Oelen erhaltenen Resultate verdeutlicht wird.

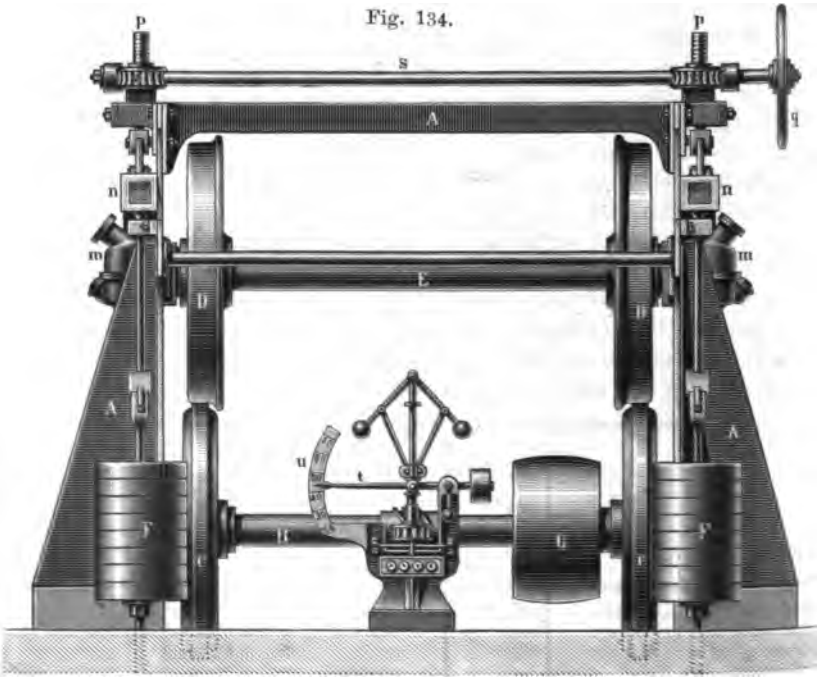
	Preis pro 100 kg		Schmierwerth. Grössen der von den Curven umschlossenen Fläche. Abscissen = Zeit, Ordinaten = Temperaturen der Versuchsachse in jedem Zeitpunkte des Versuchs		Nutzwerth in Bezug auf Preis und Schmierfähigkeit Rüböl = 1
	Mk.	Pf.	absolut	relativ	
Rohes Rüböl	57	—	53,70	1	1
Achsenöl I	42	—	49,50	1,08	1,47
Oleonaphta	28	5	80,00	0,66	1,33
Petrosine	26	—	62,44	0,86	1,88

(Die Ausführung dieses Apparates hat die Firma Dreyer, Rosenkranz und Droop in Hannover übernommen.)

Apparat der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn. Dieser Schmierprobeapparat — er war 1878 in Paris ausgestellt — hat den grossen Vorzug, dass er gute Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Schmiermaterialien für schwerbelastete Achsen von Eisenbahnwagen, Locomotiven, für Maschinenlager etc. liefert. Er gestattet die Beobachtung der Umdrehungszahl der Achse, ferner der Umdrehungsgeschwindigkeit, beziehungsweise des von den betreffenden Radperipherien in bestimmter Zeit zurückgelegten Weges, sowie auch der eintretenden Erwärmung des

Lagers bei verschiedener Achsengeschwindigkeit und Belastung. Endlich kann auch noch der Oelverbrauch und das Verhalten des Oeles auf der Achse beurtheilt werden. Fig. 134 und 135 ist der Apparat abgebildet. Auf einem festen Steinfundament steht das gusseiserne Gestell *A*; beiderseits sind Führungen für die Welle *B*, welche die beiden Frictionsräder *CC* trägt, angebracht. Die Reifen der beiden Räder befinden sich in einer der Spurweite des Bahngeleises entsprechenden Entfernung und tragen zwei gewöhnliche Eisenbahnwagenräder *DD*, deren Achse *E* seitlich in die Achsbüchsen *m* eingepasst ist. Die Büchsen haben ähnliche Einrichtung wie die der Eisenbahnwagen und dienen zur Aufnahme

Fig. 134.

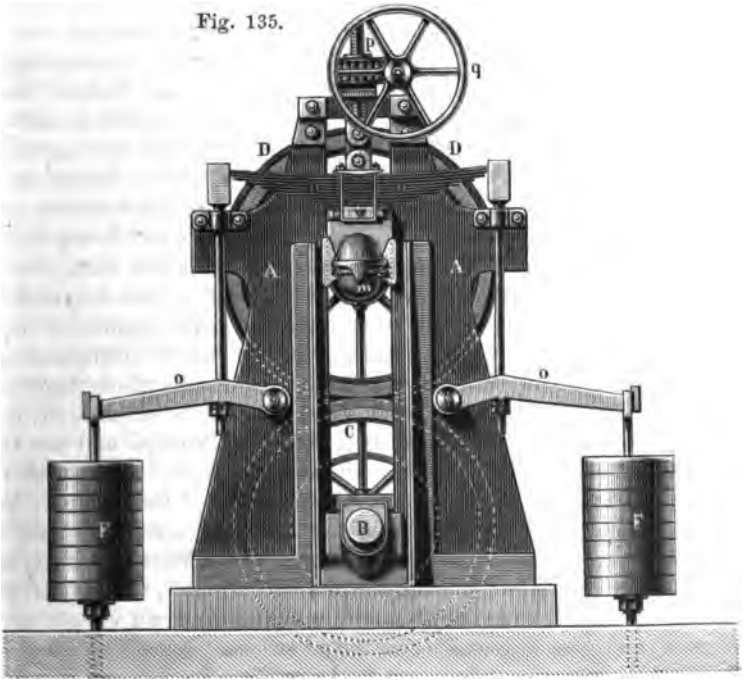


des zu prüfenden Schmiermaterials. Auf der Achsbüchse aufruhend befinden sich beiderseits starke Federn *nn*, an deren Enden die Gewichte *FF* mittelst der Hebel *oo* wirken. Durch Auflegen oder Abnehmen von Gewichten kann *E* beliebig belastet werden. In der Mitte jeder der beiden Federn ist eine Schraube *p* befestigt, die von dem Triebrad *q* aus vermittelst der ein Schraubenrad bildenden Muttern *s* und der mit Schraubengängen versehenen Kreuzwelle *s* sammt den Federn in die Höhe gehoben werden kann. Auf diese Weise lassen sich die Achsbüchsen vollständig entlasten. An deren unterer Welle befindet sich ausserdem noch Triebrad *G*, sowie ein Schraubengang, durch welchen die Bewegung der Welle auf ein Zählwerk übertragen wird. Dieses

Zählwerk setzt ausser den Zeigern, die die Umdrehungszahl angeben, auch den Zeiger t in Bewegung, welcher auf der Scala u die ungefähre Schnelligkeit der Radränder in Kilometern pro Stunde angiebt. Die beiden Frictionsräder $C\,C$ sind um etwa 2,5 mm excentrisch abgedreht, damit bei der Drehung eine schwache verticale Oscillation entsteht, die sich auf die oberen Räder überträgt, wodurch das Rütteln der Wagen auf dem Bahngeleise nachgeahmt wird.

Bei Ausführung einer Probe bringt man das zu untersuchende Schmiermaterial in die vorher gut gereinigten Achsbüchsen $m\,m$, hebt die Feder zur möglichsten Entlastung der oberen Welle in die Höhe und bringt

Fig. 135.



die untere Welle in Rotation. Erst wenn das Ganze im Gange ist, lässt man die Federn allmälig nieder und belastet sie schliesslich mit einem der beabsichtigten Verwendung entsprechenden Gewicht. Dasjenige Oel, welches bei dieser Probe die stärkste Belastung bei grösster Schnelligkeit ohne Erhitzung der Achsbüchsen erträgt, ist als das beste zu bezeichnen.

Wenn auch dieser Apparat eine genaue Messung des Reibungswiderstandes nicht gestattet, so ermöglicht er doch eine sehr zutreffende Beurtheilung des praktischen Werthes verschiedener Schmiermaterialien, insbesondere giebt er sichere Anhaltspunkte dafür, ob bei bestimmten Belastungen und Geschwindigkeiten Heisslaufen der Achsen zu befürchten ist oder nicht. Gerade dieser Punkt aber ist bei Verwendung von Oelen

zu Eisenbahnzwecken von grösster Wichtigkeit. Da ausserdem auch der Verbrauch und das chemische Verhalten des Materials unter dem Einfluss starker Reibung und der Luft nach längerer Versuchsdauer, sowie die Wirkung der Vorrichtungen (Dochte etc.) zur Zuführung des Oeles beurtheilt werden kann, dürfte sich die Aufstellung eines solchen Apparates für grosse Werkstätten von Eisenbahnen, auch von Berg- und Hüttenwerken, Maschinenfabriken etc. in erster Linie empfehlen.

Als originell ist der Apparat von Grossmann[1]) zu bezeichnen, mittelst dessen die Schlüpfrigkeit der Oele durch Bestimmung ihrer Capillarität gegenüber Metall- oder Glasplatten ermittelt werden soll. Zwei solcher Platten werden mit mit Oel bestrichenen Seiten auf einander gelegt, unter bestimmtem Druck zusammengepresst, so dass ein von der specifischen Capillarität des Oeles abhängiges Quantum Oel hinausgedrückt wird. Beseitigt man alsdann den Druck, so gehen die Platten wieder aus einander und es wird aus einem mit demselben Oel gefüllten, auf dem Centrum der oberen Platte befestigten Röhrchen so viel Oel angesaugt, als zur Herstellung des Sättigungszustandes der beiden Plattenflächen gebraucht wird. Der Grad des Sinkens des Oelniveaus im Röhrchen giebt den Maassstab für Capillarität bezw. nach Grossmann für die sogenannte Schlüpfrigkeit. Hierdurch erfährt man zwar die Capillarität, nicht aber die eigentliche Schmierfähigkeit bezw. die Arbeit, welche beim Auseinanderreissen der einzelnen Oelmolecüle verbraucht wird. Jene Capillarität dürfte jedoch einfacher durch unsere üblichen Viscosimeter zu bestimmen sein.

Ref. hat es im Allgemeinen unterlassen, bei den einzelnen Apparaten die beim Prüfen von Oelen erhaltenen Versuchsresultate anzuführen, denn es würden sich bei der Verschiedenartigkeit des Princips und der Construction der einzelnen Apparate doch keine auch nur annähernd vergleichbare Werthe dabei ergeben. Es ist überhaupt festzuhalten, worauf schon weiter oben im Einzelnen hingewiesen worden ist, dass die Versuche nur innerhalb engbegrenzter Bedingungen Werth besitzen, und ganz besonders ist es bis jetzt absolut unthunlich, die Resultate, die mit dem einen Apparat erhalten worden sind, zu vergleichen mit denjenigen auf anderen Apparaten. Nach Erfahrung des Referenten lassen sich nicht einmal die Resultate zweier Apparate gleicher Construction mit einander vergleichen, denn schon ganz minimale Verschiedenheiten in der Beschaffenheit (Form, Härte etc.) der reibenden Flächen veranlassen bei Prüfung ein und desselben Oeles weitgehende Differenzen. Und selbst unter Benutzung eines und desselben Apparates fallen die Resultate ungleichmässig und unzuverlässig aus, wenn man die schon erwähnten Versuchsbedingungen (S. 330 und auch 348 bis 350) nicht aufs Minutiöseste einhält. Ist aber die Versuchsreibfläche nicht aufs Accurateste gearbeitet, sind also im einen Falle die Platten nicht möglichst absolut eben, im anderen

[1]) Grossmann: Die Schmiermittel und Lagermetalle, S. 141.

Achse und Lagerschalen nicht absolut rund, nicht absolut horizontal und fest aufgestellt, besitzt das reibende Metall nicht genügende Festigkeit und Härte, um unter den Einflüssen der Reibung ganz gleich zu bleiben, so wird man sich vergeblich bemühen, exacte brauchbare Resultate zu erhalten. Mängel der einen oder der anderen der hier erwähnten Art haben die meisten der vom Ref. bis jetzt in Function gesehenen Oelprobirmaschinen gezeigt und es muss leider bekannt werden, dass eine allen Anforderungen entsprechende Maschine noch nicht existirt. Nimmt man dazu, dass vielfach auch noch den unbedingt nothwendigen Versuchsbedingungen nicht in genügender Weise Rechnung getragen wird, so ergiebt sich, dass sehr viele der bis jetzt mitgetheilten Versuchsresultate betreffend die Schmierfähigkeit verschiedener Oelsorten von nur geringem, theilweise gar keinem Werth sind.

In dieser Beziehung mögen u. a. die Versuche, welche Lamansky [1]) im Beilstein'schen Laboratorium angestellt hat, ausgenommen sein und da sie ausserdem in Bezug auf die aus solchen Versuchsresultaten zu ziehenden Schlussfolgerungen vom grössten Interesse sind, mögen sie in der Kürze mitgetheilt werden. Lamansky bediente sich des Apparates von Deprez und Napoli (S. 332), den er jeweils mit 30 ccm Oel beschickte, so dass pro 1 qcm der Reibungsfläche 1 ccm Oel kam. Die Versuchsdauer betrug jeweils 3 bis 4 Stunden, die Belastung unter Einhaltung der gleichen Umdrehungsgeschwindigkeit stieg von 5 bis 33 kg pro 1 qcm, oder aber es wurden bei Anwendung gleicher Belastung die Umdrehungsgeschwindigkeiten so variirt, dass die Dauer einer Umdrehung 0,75, 0,50 und 0,35 Secunden betrug. Nach je 625 Touren wurde die Temperatur in der oberen Platte beobachtet; desgleichen wurde auf die Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes Rücksicht genommen. Hierdurch wurden die Grenzen der Belastung und der Geschwindigkeit für die jeweils geprüften Oele, damit aber auch die Brauchbarkeit derselben für bestimmte Zwecke (leichte oder schwere, langsam oder rasch laufende Maschinen) festgestellt. Endlich liess man den Apparat bei ein und derselben (Maximal-) Belastung und Geschwindigkeit 3 bis 4 Stunden mit dem Oel laufen und bestimmte, in wieweit die Reibung dabei dieselbe blieb und die Temperatur in die Höhe ging, woraus auf die Beständigkeit des Oeles geschlossen werden kann. In der folgenden Tabelle sind die bei Prüfung einer Reihe von vegetabilischen und mineralischen Oelen erhaltenen Resultate zusammengestellt, wobei zu bemerken, dass der Zähler des in der Spalte über „Dauer des Versuchs" enthaltenen Bruches jeweils die Gesammttourenzahl, der Nenner die Zahl einer Umdrehung in Hundertstel Secunden bedeutet. In der Spalte über Erhöhung der Temperatur enthält der Zähler die Temperaturveränderung während des Versuchs, der Nenner die Temperaturzunahme des Versuchsöles. Die specifische Viscosität wurde mittelst des Apparates von Lamansky (S. 322) bestimmt (Wasser = 1).

[1]) Dingl. polyt. Journ. 256, 176.

Benennung der Oele	Spec. Zähigkeit bei 19°	Dichtigkeit bei 15°	Reibungscoëfficient bei der Belastung k/qc											
			5.				15.				25.			
			Mittlere Reibung k	Reibungscoëfficient	Dauer des Versuches	Erhöhung der Temperatur	Mittlere Reibung k	Reibungscoëfficient	Dauer des Versuches	Erhöhung der Temperatur	Mittlere Reibung k	Reibungscoëfficient	Dauer des Versuches	Erhöhung der Temperatur
Rüböl, helles	22	0,915	0,340	0,0045	13750	19,0—21,2	1,798	0,0079	18125	18,5—24,9	—	—	—	—
					0,69″	18,7—19,7			0,71″	18,5—20,2				
Rüböl, mech. ger. . . .	22	0,915	0,517	0,0069	13125	16,4—18,4	1,653	0,0073	8750	19,0—23,0	2,175	0,0058	1250	17,2—18,2
					0,73″	15,5—16,2			0,77″	19,5—18,0			0,81″	16,0—16,0
Ital. Ricinusöl	250	0,962	1,850	0,0246	18750	20,0—26,2	—	—	—	—	—	—	—	—
					0,75″	19,0—21,2								
Maschinenöl, 2, G. . . .	20	0,898	0,107	0,0014	13750	19,6—21,2	1,240	0,0055	13750	19,2—24,2	—	—	—	—
					0,70″	19,0—20,0			0,69″	18,5—20,5				
Mineralöl v. Pastuchow	55	0,910	0,948	0,0126	20000	12,4—18,6	1,325	0,0058	13750	14,8—20,9	2,727	0,0072	13750	15,4—24,2
					0,70″	13,6—15,0			0,73″	16,0—16,2			0,80″	16,5—16,4
Erdölrückstände v. Nobel	55	0,910	1,386	0,0180	10125	14,4—19,6	2,446	0,0126	18750	12,0—19,6	3,322	0,0086	13750	13,0—20,6
					0,70″	14,0—16,0			0,75″	12,0—13,0			0,75″	12,5—14,7
Waggonöl O, G.	60	0,907	1,207	0,0160	16875	13,6—19,3	2,544	0,0113	12500	16,0—20,6	3,115	0,0083	16875	13,4—22,4
					0,75″	13,5—15,5			0,75″	12,2—14,0			0,74″	11,5—15,0
Oleonaphta I, R. . . .	66	0,904	1,313	0,0175	16875	11,8—16,3	2,172	0,0096	16875	13,2—20,1	3,542	0,0094	16250	13,4—22,5
					0,75″	10,5—13,5			0,75″	12,0—13,5			0,75″	13,0—14,5
Maschinenöl 1a, G. . .	102	0,914	1,021	0,0136	10000	24,8—22,8	—	—	—	—	—	—	—	—
					0,69″	18,0—18,0								
Cylinderöl, G.	191	0,917	1,864	0,0248	17500	17,2—22,3	5,318	0,0236	6875	17,8—26,0	—	—	—	—
					0,77″	15,0—17,0			0,78″	17,8—18,9				

Die Versuche bestätigen, dass der Reibungscoëfficient in directer Beziehung zu der Viscosität der Oele steht: Dünnflüssige Oele, also von geringer Viscosität, haben einen geringen Reibungscoëfficienten, vertragen aber keine grosse Belastung, während die dicken Oele bei schwacher Belastung einen grossen Reibungscoëfficienten aufweisen, dabei aber auch starke Belastung ertragen. Letztere können jedoch nur dann mit Vortheil zum Schmieren verwendet werden, wenn Achse und Lager warm sind, wodurch sie dünnflüssiger werden. Daher kommt es auch, dass dicke Oele auf den Oelprobirmaschinen zu Anfang immer einen starken Reibungscoëfficienten ergeben, der aber in dem Maasse, als Lager und Achse sich erwärmen, immer geringer wird, bis er dann annähernd constant bleibt. Dass in Folge gleichmässigerer Viscosität bei wechselnder Temperatur die vegetabilischen Oele auch eine gleichmässigere beständigere Schmierfähigkeit als die Mineralöle besitzen, deren Viscosität bei steigender Temperatur rasch sinkt, ist nach diesen Resultaten als selbstredend zu betrachten. Sehr günstige Resultate ergeben im Allgemeinen Mischungen gleicher Theile vegetabilischer und mineralischer Oele. Durch besondere Versuchsreihe wurde auch noch constatirt, dass die Reibung bei ein und demselben Oel durch Zunahme der Geschwindigkeit der reibenden Fläche erheblich vermehrt wird, auch dass bei Schmierung mittelst Docht der Reibungscoëfficient erheblich grösser ist (das $1\frac{1}{2}$- bis 2fache), als wenn ein steter Ueberschuss an Oel sich zwischen Achse und Lager befindet.

Beurtheilung der vorstehenden Verfahren. Auf Grund zahlreicher Versuche, die in dem Laboratorium des Ref. selbst und von Anderen angestellt worden sind, kommt derselbe bezüglich directer Prüfung der Oele auf Schmierfähigkeit zu folgenden Schlussfolgerungen.

1. Handelt es sich um Beurtheilung eines Schmieröles für bestimmten Zweck, so empfiehlt es sich, solche Apparate anzuwenden, die in ihrer Construction und ihren sonstigen Bedingungen möglichst denjenigen der beabsichtigten praktischen Verwendung entsprechen. In dieser Beziehung dürfte z. B. für Eisenbahnen der oben beschriebene Apparat (S. 344) der Paris-Lyon-Mittelmeerbahn zu empfehlen sein.

2. Im Allgemeinen geben die Apparate die zuverlässigsten Resultate, wenn sie innerhalb nur enger Versuchsgrenzen (Druck und Temperatur) benutzt werden. Man vermeide es, auf dem Apparate direct nach einander Versuche unter sehr extremen Druckverhältnissen und mit Oelen sehr verschiedenen Flüssigkeitsgrades anzustellen.

3. Die Richtung der drehenden Flächen muss immer dieselbe bleiben. Lässt man z. B. beim Thurston'schen Apparat die Achse in umgekehrter Richtung laufen wie gewöhnlich, so findet man ganz erheblich stärkere Reibungswirkungen.

4. Apparate mit stark sich erwärmenden Reibungsflächen geben für directe Messung des Reibungswiderstandes unzuverlässige Resultate, woraus folgt, dass auch Apparate auszuschliessen sind, deren Achse und Lager grosse Berührungsflächen aufweisen. Es betrifft dies Apparate wie diejenigen von Ingram-Stapfer, von Thurston-Henderson etc. Am besten wäre es, die Berührung nur auf einer Linie stattfinden zu lassen oder doch nur von einer Seite (oben oder unten), desgleichen, falls es sich nur um Ermittelung des Reibungscoëfficienten handelt, die reibenden Versuchstheile hohl herzustellen und mittelst einer Flüssigkeit die Temperatur derselben auf einer bestimmten Höhe zu erhalten.

5. Starke Erhitzung der Versuchsachsen, Lager etc. ist schon deshalb ein Fehler, weil die Oele dabei unter abnormen Versuchsbedingungen geprüft werden, aber auch eine Quelle von Ungenauigkeit, weil bei schwankender Temperatur des Versuchsraumes der durch Wärmestrahlung und durch Wärmeleitung entstehende Wärmeverlust ein ungleicher ist.

6. Dagegen muss selbstverständlich bei solchen Oelen, deren Schmierfähigkeit bei hoher Temperatur in Anspruch genommen wird, auch bei hoher Temperatur geprüft werden.

7. Um nicht zu vermeidende Versuchsfehler in den Resultaten nach Möglichkeit auszugleichen, müssen bei allen vergleichenden Versuchen die Versuchsbedingungen (Dauer des Versuches, Anzahl der Umdrehungen, Belastung, Temperatur der umgebenden Luft, Oelmenge) nach Möglichkeit die gleichen sein. Dieselben sind den beabsichtigten Verwendungsbedingungen (Druck und Geschwindigkeit der reibenden Flächen) nach Möglichkeit anzupassen.

8. Will man nur den Reibungscoëfficienten und die event. eintretende Erwärmung im Allgemeinen ermitteln, so muss mit einem Ueberschuss des Versuchsöles gearbeitet werden. Nur in speciellen Fällen hat man die Oelzufuhr der beabsichtigten praktischen Verwendung nach Möglichkeit, z. B. durch Zuführung mittelst Dochtes, anzupassen.

9. Soll auch die Dauerhaftigkeit eines Schmiermittels bestimmt werden, so hat man vergleichende Versuche immer mit ganz gleichen Mengen Oel, am besten gerade nur so viel als zu einmaliger Schmierung der Reibungsflächen nothwendig ist, durchzuführen.

10. Die Probereibungsflächen der Apparate müssen aufs Exacteste gearbeitet und aufs Glatteste polirt sein. Das betreffende Material sei so hart, dass sich die reibenden Theile durch die Versuche an ihren Oberflächen nicht verändern.

11. Die Zähflüssigkeit oder sogen. Viscosität der Oele steht zu ihrer Schmierfähigkeit in so naher Beziehung, dass man aus derselben, falls die Bestimmungen bei den in Betracht kommenden Temperaturen ausgeführt sind, zutreffende Schlüsse auf die Brauchbarkeit und den Werth eines Schmieröles unter Vergleich mit anderen bewährten Oelen ziehen kann.

VIII.

Fette, Stearin, Glycerin, Seifen, fetthaltige Schmiermittel, ätherische Oele.

---

1) Allgemeines.

In den verschiedenen Zweigen der Fettindustrie kommt eine chemische Untersuchung wenig zur Anwendung, woran nicht zum geringen Theile der Umstand schuld ist, dass die Methoden zur Untersuchung der Fette noch ausserordentlich zu wünschen übrig lassen. — Die Fettindustrie umfasst folgende Industriezweige: A. Die Gewinnung und Reinigung der Fette, B. die Verarbeitung der Fette. Letztere zerfällt in a) die Stearinfabrikation, b) die Glycerinraffinerie, c) die Seifenfabrikation und d) die Fabrikation der Schmierfette.

2) Gewinnung und Reinigung der Fette (und Oele).

Rohstoff. Fetthaltige Producte des Thier- und Pflanzenreichs. Eine Prüfung der Rohstoffe auf ihren Fettgehalt findet verhältnissmässig selten statt. Der Oelmüller begnügt sich, wenn er überhaupt etwas thut, mit einem Probeschlagen der Saat. Zweckmässiger ist es, wie dies auch in den nach dem Extractionsverfahren arbeitenden Fabriken geschieht, den Fettgehalt durch Ausziehen mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen.

Betrieb und **Erzeugniss.** Eine Controle des Betriebes durch chemische Untersuchung findet in den Fabriken, welche sich mit der Gewinnung von Fetten und fetten Oelen beschäftigen, nicht statt. Ebensowenig wird daselbst das Haupterzeugniss, das Fett oder Oel, untersucht; wohl aber wird zuweilen in dem Nebenproduct, den Oelkuchen,

Fig. 136.

der Fettgehalt durch Extraction mit Aether oder Schwefelkohlenstoff bestimmt. Die Fette sind dagegen sehr häufig Gegenstand der Untersuchung, wenn sie in andere Industrien eingehen sollen.

Fettgehalt der Oelsamen. Zur Ermittelung des Fettgehaltes fetthaltiger Substanzen hat man besondere Apparate (Oleometer) construirt. Schon vor längerer Zeit ist ein solcher Apparat von Berjot[1]) vorgeschlagen. Vortheilhafter als dieser ist das Vohl'sche Oleometer[2]), welches Fig. 136 zeigt.

Vohl's Oleometer. Vohl verwendet als Extractionsflüssigkeit ein bei 60° C. siedendes Destillationsproduct des pennsylvanischen Rohpetroleums, welches bei + 12° ein specifisches Gewicht von 0,65 bis 0,68 hat und von ihm als Canadol bezeichnet wird. Sein Apparat ist aus Glas gefertigt und besteht aus vier Haupttheilen: *A* dem Extractor, *B* dem Siedekolben, *C* dem Helm und *D* dem Kühler. Der Extractor besteht aus der weiten Röhre *cc*, in welche die engere Röhre *b* eingeblasen ist. Letztere steht vermittelst der Röhre *e* mit dem Siedekolben *B* in Verbindung. Die Röhre *cc* ist seitlich am unteren Ende mit einem Tubulus *d* versehen, in welchen vermittelst eines Korkes die Röhre *o* eingefügt ist. Letztere mündet am Boden des Kolbens *B*, so dass sie stets durch Flüssigkeit abgesperrt ist. Die weite Röhre *cc* hat oben seitlich einen Tubulus *f*, an welchem sich die zu einer feinen Oeffnung ausgezogene Röhre *g* befindet. Der Helm steht vermittelst der Röhre *h* mit der Röhre *b* und durch die Röhre *i* mit dem Tubulus *f* resp. mit der weiten Röhre *cc* des Extractors in Verbindung. Ferner steht er durch die Röhre *k* mit der Röhre *I* des Kühlapparates *D* in Verbindung; *mm* ist oben offen. Die Röhre *I* ist bei *n* auf ein Drittheil ihres lichten Durchmessers verjüngt.

Der Apparat wird in folgender Weise in Anwendung gebracht: Der Extractor *A* wird bei *d* mit einem Pfropfen reiner Baumwolle lose ver-

[1]) Bull. chim. appl. 1860, p. 453.

[2]) Dingl. pol. J. 200, 236 und 410; Wagner, Jahresber. 1871, S. 672.

schlossen, worauf man die Röhre *c* vermittelst eines Korkes einfügt. Hierauf bringt man den abgewogenen und zerkleinerten Samen durch den Tubulus *f* in die weite Röhre *cc*. Die Substanz muss gleichmässig in dem Raume vertheilt werden und darf nur $^7/_8$ desselben ausfüllen. So gefüllt wird der Extractor mittelst der Röhren *e* und *o* mit dem Siedekolben *B* verbunden. Man giesst nun durch den Tubulus *f* so lange Canadol auf die Substanz, bis sich in *B* eine Flüssigkeitsschicht von ca. 2 cm angesammelt hat, setzt dann den Helm *C* mit dem Kühler *D* auf und füllt die Röhre *mm* mit kaltem Wasser oder Eis an. Der Apparat wird mittelst eines kräftigen Retortenhalters mit doppelter Klemme, um sowohl *A* wie auch *B* zu befestigen, aufgestellt, und dann die Flüssigkeit in *B* zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch die Röhre *e* nach *b* und fliessen condensirt so lange nach *B* zurück, bis der Inhalt in *cc* die Temperatur des siedenden Canadols erlangt hat. Ist dieses geschehen, so steigen die Dämpfe durch *h* nach dem Helm *C* und werden hier anfangs vollständig condensirt, später jedoch, wenn der Helm sich stark erhitzt hat, treten die Dämpfe durch *k* nach *I*, wo sie vollständig durch das kalte Wasser resp. Eis verdichtet werden und durch die seitlich gebogene Röhre *k* nach dem Helm zurückfliessen. Die verdichteten Canadoldämpfe fliessen durch *i* und den Tubulus *f* nach *A* und gelangen zuletzt durch die Röhre *o* nach *B* zurück. Die Röhre *g* dient zum Ein- und Auslassen der atmosphärischen Luft beim Temperaturwechsel. Auf diese Weise ist es möglich, mit verhältnissmässig wenigen Mengen Canadol ziemlich erhebliche Quantitäten Samen zu entölen. Wenn bei *o* die Flüssigkeit klar und farblos abfliesst, kann man annehmen, dass der Samen vollständig entölt ist. Das mit fettem Oel geschwängerte Canadol wird nun durch Destillation von dem fetten Oel getrennt und letzteres gewogen.

Um die lästige Abdestillation der Canadolauszüge zu vermeiden, hat Vohl versucht, den Oelgehalt auf volumetrischem Wege zu bestimmen. Das specifische Gewicht der Oele ist bedeutend höher, als das des Canadols, welches zum Extrahiren benutzt wird, weshalb das specifische Gewicht des Canadolauszuges mit der Zunahme des Gehalts an fettem Oel sich steigern muss. Vohl hat nun untersucht, welchem Gehalt an Oel ein bestimmtes specifisches Gewicht des Canadolauszuges bei den verschiedenen Oelen entspricht, und danach Tabellen für Rüböl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Mandelöl und Traubenkernöl entworfen [1]).

Bei allen Bestimmungen durch Extraction hat man zu berücksichtigen, dass der Oelgehalt stets etwas zu hoch gefunden wird, da ausser dem Fett auch etwas Harz und Farbstoff in Lösung gehen.

Fette und fette Oele. *Uebersicht.* Die Untersuchung der Fette und fetten Oele hat entweder den Zweck, ihre Identität festzustellen oder —

[1]) Dingl. pol. J. 200, 410; Wagner, Jahresber. 1871, S. 677.

und dies ist der häufigere Fall — sie auf ihre Reinheit zu prüfen. Es giebt wenig Erzeugnisse, die so vielen Verfälschungen ausgesetzt sind, wie die fetten Oele, und wenige, bei denen sich die Verfälschungen so schwer nachweisen lassen. Die Methoden, welche zur Untersuchung der Fette und fetten Oele dienen, lassen sich in drei Classen eintheilen: in organoleptische, in physikalische und in chemische Methoden.

Die organoleptischen Mittel, d. h. der Geruch, der Geschmack, die Farbe, sind beim Handel mit Oelen die am meisten angewandten Kriterien der Güte. Sie setzen selbstverständlich eine grosse Uebung voraus, sind aber keineswegs zuverlässig, da Farbe, Geruch und Geschmack der Oele sich nicht nur mit dem Alter, sondern auch mit der Abstammung ändern. So hat z. B. Leinöl aus russischer Saat einen anderen Geschmack als solches aus indischer Saat.

Von physikalischen Eigenschaften hat man das specifische Gewicht, den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt, das Verhalten gegen Eisessig und das elektrische Leitungsvermögen zu verwerthen gesucht; aber auch die auf diese Eigenschaften gegründeten Methoden sind wenig geeignet, um zur Erkennung der Fette und fetten Oele zu dienen.

Die chemischen Methoden sind nur von unbedingter Sicherheit, wenn es sich um den Nachweis von fremdartigen Beimengungen handelt, während sie uns häufig im Stich lassen, wenn die Vermischung eines Fetts mit anderen Fetten nachzuweisen ist.

Organoleptische Methoden. Prüfung durch den Geruchssinn. Den Geruch eines Oeles pflegt man zu prüfen, indem man es in der inneren Handfläche zerreibt; auch hat man vorgeschlagen, einige Tropfen des zu untersuchenden Oeles in einer kleinen Porcellanschale vorsichtig zu erwärmen und dieselbe Operation gleichzeitig mit einem anderen Oel derselben Art von bekannter Reinheit vorzunehmen.

Physikalische Methoden. Specifisches Gewicht. Die Prüfung durch das specifische Gewicht hat man schon frühzeitig zur Untersuchung der Oele benutzt. Es sind von verschiedenen Seiten Aräometer, (Oelwagen) construirt, die sich dadurch auszeichnen, dass sie noch sehr geringe Unterschiede des specifischen Gewichtes angeben. Allein auch bei Anwendung sehr genauer Instrumente ist es schwierig, mit dickflüssigen Substanzen, wie die Oele, genaue aräometrische Messungen vorzunehmen. Laurot hat deshalb 1841 eine Oelwage construirt, mit welcher er die Oele bei einer Temperatur von 100° prüft. Doch auch mit solchen Mitteln ist wenig geholfen, zumal Scharling entgegen Lefèbvre's Behauptung nachgewiesen hat, dass sich nicht alle Oele durch die Wärme gleichmässig ausdehnen. Ausserdem sind die Schwankungen des specifischen Gewichts einer und derselben Oelgattung je nach Alter, Bereitungsart u. s. w. oft ebenso gross, wie die Unterschiede zwischen

einem Oele und einem anderen, das als Verfälschungsmittel dient. Bestimmungen des specifischen Gewichts sind deshalb, wie Scharling richtig bemerkt, nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchschnittlich nicht zuverlässiges Mittel zur Erkennung der fetten Oele anzusehen. Das specifische Gewicht kann jedoch als brauchbares Unterscheidungsmerkmal dienen, wenn es sich um Entscheidung der Frage handelt, ob zwei Oele identisch oder verschieden sind. Man färbt nach Donny[1]) die eine der Proben mit Alkanna etwas roth und lässt von ihr einen Tropfen langsam in die andere fallen. Derselbe wird schweben oder auf der Oberfläche schwimmen oder untersinken; nur im ersten Falle darf angenommen werden, dass die Oele identisch sind.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkte. Der genauen Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fette stehen dreierlei Hindernisse im Wege: 1) wechselt der Schmelzpunkt bei demselben Fette oft sehr erheblich, je nach Abstammung, Gewinnung, Alter u. dergl.; 2) erhält man je nach der eingeschlagenen Methode sehr verschiedene Resultate, und es hat fast jeder Chemiker seine eigene Beobachtungsart; 3) tritt durch Ueberhitzen des Fettes oft eine Verschiebung dieser Punkte ein. Ungleich zweckmässiger ist es, statt des Schmelzpunktes des Fettes jenen der abgeschiedenen Fettsäure als Charakteristik für Art und Reinheit zu benutzen.

Von den verschiedenen zur Bestimmung des Schmelzpunktes in Vorschlag gebrachten Methoden sind die wichtigsten folgende: 1) Man saugt das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, lässt es wieder erstarren und stellt die Röhrchen in ein Gefäss mit Wasser. Man erwärmt langsam und beobachtet an einem in das Wasser getauchten Thermometer die Temperatur, bei welcher das Fett durchsichtig wird. 2) Man überzieht die Kugel eines Thermometers mit dem Fett, taucht das Thermometer in Wasser, welches man langsam erwärmt, und beobachtet die Temperatur, bei welcher das Fett sich ablöst. Dies Verfahren rührt von Pohl[2]) her. 3) Man bringt nach Bouis[3]) das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhren, welche nach dem Erstarren des Fettes unter Wasser gebracht und so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung eintretende Wasser bis auf das Niveau der umgebenden Wasserschicht heraufgedrückt wird. Bei allen drei Methoden muss man die Röhrchen, resp. das Thermometer, mit dem wieder erstarrten Fett erst einen oder, bei ganz weichen Fetten, zwei Tage lang bei Seite legen, bevor sie zum Versuche benutzt werden, da die Fette, namentlich die weichen, nach dem Schmelzen nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit annehmen.

---

[1]) Dingl. pol. J. 174, 78.
[2]) Polyt. Centralbl. 1855, S. 165.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 44, 152

Bei der erstgenannten Methode wird also ein gewisser Grad der Durchsichtigkeit, bei den beiden anderen eine gewisse Beweglichkeit der Fetttheilchen als Schmelzpunkt angesehen. Dass dies nicht immer richtig ist, dass also die angewandten Methoden durchaus nicht correct sind, zeigt die ausserordentliche Verschiedenheit in den Schmelzpunkten, die man für einzelne Fette verzeichnet findet. So schwanken, um ein Beispiel anzuführen, die Angaben für den Schmelzpunkt des Rindertalgs zwischen 37° und 59,6° C. Wenn kleine Differenzen auch auf die natürliche Veränderlichkeit der Fette als Abscheidungen lebender Organismen zurückzuführen sind, so können dieselben doch nicht so bedeutend sein, ausserdem werden nach Wimmel[1]) einzelne Fette erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur, die einige oder mehrere Grade höher ist als diejenige, bei welcher sie vollständig dünnflüssig geworden sind. Dies Verhalten zeigt z. B. das Schweineschmalz, der Rinds-[2]) und Hammeltalg.

Nimmt man bei dem Verfahren von Bouis Capillarröhrchen, so wird das Fett in denselben bei um so höherer Temperatur aufsteigen, je enger das Rohr ist. Aber auch bei Anwendung weiterer Röhrchen erhält man von einander abweichende Resultate, je nachdem man das Rohr mehr oder weniger tief in das Wasser eintaucht, und je nachdem die Temperatur des Wassers schneller oder langsamer steigt. Nach Rüdorff[3]) ergeben sich auf diese Weise Differenzen von ganzen Graden.

Die verhältnissmässig besten Resultate giebt nach den Beobachtungen des eben Genannten noch das Verfahren von Pohl; doch ist dabei nicht gleichgültig, wie dick die Fettschicht ist, mit welcher das Thermometer überzogen wird. Rüdorff wandte sie über 3 mm stark an.

Will man den Erstarrungspunkt eines Fettes bestimmen, so muss man dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur schmelzen, so dass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen und dann unter beständigem Umschütteln erstarren lassen. Notirt man dabei den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Grade sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Während der Zeit dieser constanten Temperatur erstarrt das Fett; sie ist also als Erstarrungspunkt anzusehen. Bei anderen Fetten sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während sie mehr und mehr erstarren, steigt dann aber um mehrere Grade, wobei die Fette ganz fest werden. Bei einigen dieser Fette ist das Maximum, auf welches die Temperatur steigt, constant, sie ist also als Erstarrungspunkt zu betrachten; andere Fette zeigen diese Constanz nicht, es ist deshalb nicht möglich, bei ihnen den Erstarrungspunkt genau zu ermitteln.

---

[1]) Pogg. Ann. 133, 121.
[2]) Pogg. Ann. 140, 420
[3]) Pogg. Ann. 140, 420

Das Verhalten der Fette und Oele gegen Eisessig ist von E. Valenta[1]) untersucht worden. Er hat gefunden, dass die meisten Thier- und Pflanzenfette in Eisessig mehr oder weniger löslich sind; doch ist ihr Verhalten dabei ein derartig verschiedenes, dass es sich zur Charakterisirung einzelner Fette eignet. Valenta hat seine Versuche in der Weise ausgeführt, dass er in einem Proberöhrchen gleiche Theile Oel und Eisessig innig mischte und die Mischung dann verschiedenen Temperaturen aussetzte. Hierbei lösten sich von den untersuchten Fetten:

1. vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl;

2. vollkommen oder fast vollkommen von 23° C. bis zur Siedetemperatur des Eisessig: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Baumwollsaatöl, Rüllöl, Erdnussöl, Aprikosenkernöl, Rindstalg, amerikanisches Knochenfett, Leberthran und Presstalg;

3. unvollkommen bei Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Behufs Unterscheidung der einzelnen Fette der zweiten Gruppe wurden gleiche Volumen Fett und Eisessig in einem Proberöhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völlig klaren Lösung erwärmt, hierauf abkühlen gelassen und nun mit Hülfe eines in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers jene Temperatur ermittelt, bei welcher sich die klare Lösung zu trüben begann. Die Durchschnittsresultate dieser Beobachtungen sind in folgender Tabelle (S. 358) enthalten.

Vergleicht man diese Zahlen mit einander, so ergiebt sich das Vorhandensein zweier ziemlich scharf geschiedener Gruppen, deren eine Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosöl, Palmkernöl und Illipeöl umfasst, während die andere von den übrigen angeführten Pflanzenölen, der Cacaobutter und den thierischen Fetten gebildet wird.

Prüfung mittelst des elektrischen Leitungsvermögens. Das elektrische Leitungsvermögen zur Prüfung der Oele zu benutzen hat schon vor längerer Zeit Rousseau versucht. Sein Verfahren gründet sich darauf, dass die fetten Oele, mit Ausnahme des Olivenöls, gute Elektricitätsleiter sind. Er hat zu seinen Untersuchungen einen besonderen Apparat construirt, Diagometer genannt, der jedoch keine genügende Sicherheit gewährt. In jüngster Zeit ist Rousseau's Idee von Palmieri wieder aufgenommen, doch schwerlich mit besserem Erfolg.

Chemische Methoden. Die chemischen Methoden, welche bei Untersuchung von Fetten und fetten Oelen in Anwendung kommen, sind 1) solche, die sich auf die chemische Constitution der Fette beziehen —

[1]) Dingl. pol. J. 252, 296.

Name des Fettes	Dichte bei 15° C.	Lösung in gleichen Theilen Eisessig (D = 1,0562) trübt sich bei	Anmerkungen
Palmöl	—	23°	Frisches Fett.
Lorbeeröl	—	26 bis 27°	Altes ranziges Fett.
Muscatbutter	—	27°	
Cocosöl	—	40°	
Palmkernöl	—	48°	Altes ranziges Fett.
Illipeöl	0,9175	64,5°	Im Laboratorium aus dem Samen der Bassia longifolia gewonnen.
Grünes Olivenöl	0,9173	85°	Oel zweiter Pressung; enthält wahrscheinlich Olivenkernöl in nicht unbedeutender Menge.
Cacaobutter	—	105°	
Sesamöl	0,9213	107°	
Mandelöl	0,9186	110°	Aus süssen Mandeln.
Baumwollsaatöl	0,9228	110°	
Rüllöl	0,9248	110°	Rohes Oel aus Ungarn.
Olivenöl (gelb)	0,9149	111°	Oel erster Pressung.
Erdnussöl	0,9193	112°	
Aprikosenkernöl	0,9191	114°	
Rindstalg	—	95°	Sehr schöner harter Talg.
Amerik. Knochenfett . .	—	90 bis 95°	
Leberthran	—	101°	
Presstalg	—	114°	Schmelzpunkt 55,8°. Sehr hart und rein.

und nur diese sind als rationell zu bezeichnen — und 2) solche, die ihr Hauptaugenmerk auf Bestandtheile richten, welche in der Natur als Begleiter der Fette vorkommen und denselben auch nach der Isolirung in grösserer oder geringerer Menge anhaften. Solche das Fett begleitende Körper sind Farbstoffe, Harze, Eiweisskörper u. dergl.

Als Methoden der ersten Art sind zu bezeichnen: Die Bestimmung des Verseifungswerthes, die Jodadditionsmethode, die Elaïdinprobe und die Schwefelsäureprobe.

Die Bestimmung der Verseifungsmethode, d. h. die Ermittelung der Menge KOH, welche zur Verseifung eines Fettes erforderlich

ist, ist als Prüfungsmethode für Fette zuerst von J. Köttstorfer[1]) angewandt, neuerdings aber besonders von E. Valenta[2]) empfohlen.

Bei Durchführung der Methode ist es Bedingung, die einzelnen Titerstellungen mit grösster Sorgfalt auszuführen, und erscheint in den meisten Fällen dringend nothwendig, sich streng an den hier angegebenen Weg zu halten, um verwendbare Ziffern zu erzielen. Zum Zwecke der Titrirung ist das zu untersuchende Fett (wenn ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Fett vorliegt) bei möglichst niederer Temperatur zu schmelzen, in jedem Falle aber zu filtriren. Hierauf werden 1 bis 2 g desselben in ein weithalsiges Kölbchen gebracht, welches während des nachfolgenden Erwärmens mittels eines Trichters, den man in den Hals des Kölbchens senkt, geschlossen erhalten wird.

Die alkoholische Kalilauge ändert sehr rasch ihren Titer; es ist daher angezeigt, denselben vor jeder neuen Versuchsreihe zu bestimmen. Dies geschieht, indem man 25 ccm mit Hülfe einer Pipette abmisst, 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und sodann mit Halbnormal-Salzsäure titrirt; als Indicator ist Phenolphtalëin in alkoholischer Lösung zu empfehlen. Die Lauge wird hergestellt, indem man 28,05 g Aetzkali in 96procent. Alkohol löst und die gesättigte kalte Lösung durch Zusatz von Alkohol auf ein Liter bringt.

Behufs Ermittelung des Verseifungswerthes wird die Kalilauge auf 15° gebracht; sodann werden 25 ccm in der gleichen Weise wie bei der Titerstellung abgemessen und der im Kölbchen befindlichen abgewogenen Menge Fett zugesetzt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade, welches nahe bei Siedetemperatur zu erhalten ist, während 10 bis 15 Minuten, was in den meisten Fällen genügt. Bei einigen Fetten muss jedoch diese Zeit bedeutend überschritten werden, während sie bei Cocosfett genau einzuhalten ist, wenn die Resultate brauchbar sein sollen. Es ist in letzterem Falle sogar dringend anzurathen, die Erwärmung nicht länger als 12 Minuten hindurch fortzusetzen. Die klare Seifenlösung wird mit Phenolphtaleïn versetzt und der Ueberschuss an Kali mit Halbnormal-Salzsäure zurücktitrirt, wobei das Ende der Reaction durch die rein gelbe Farbe der Flüssigkeit angezeigt wird.

Die Verseifungswerthe der wichtigsten Fette und fetten Oele sind: Talg 193 bis 198,3 (Leop. Mayer), Schweinefett 195,3 bis 196,6 (Valenta), Knochenfett 190,9 (Valenta), Cocosöl 257,3 bis 268,4 (Valenta), Palmöl 202 bis 202,5 (Valenta), Palmkernöl 247,6 (Valenta), Cacaobutter 198 bis 203, Olivenöl 191 bis 196 (Allen), Olivenkernöl 188,5 (Valenta), Sesamöl 190 (Valenta), Erdnussöl 191,3 bis 191,6, Ricinusöl 181 bis 181,5 (Valenta), Baumwollsaatöl 191 bis 196,5, Leinöl 189 bis 195, Hanföl 193,1 (Valenta), Mohnöl 192,8 bis 194,6, Rüböl 177 bis 179.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1879, S. 199.
[2]) Dingl. pol. J. 249, 270.

Jodadditionsmethode nach Hübl[1]). Fast alle Fette enthalten Glieder aus drei verschiedenen Gruppen von Fettsäuren: Säuren aus der Reihe „Essigsäure“ (Stearinsäure, Palmitinsäure), aus der Reihe „Acrylsäure“ (Oel-, Erucasäure) und aus der Reihe „Tetrolsäure“ (Leinölsäure). Es ist wahrscheinlich, dass die relative Menge jeder dieser Säuren in einem Fette eine innerhalb gewisser Grenzen bestimmte, in verschiedenen Fetten eine verschiedene ist und dass durch das gegenseitige Verhältniss derselben ein grosser Theil jener charakteristischen Eigenschaften bestimmt wird, welche die Brauchbarkeit der Fette bei den verschiedenen Verwendungen bedingt. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, zeigen aber diese drei Gruppen an fetten Säuren einen sehr charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Haloide. Während die erste Gruppe sich unter gewöhnlichen Verhältnissen gegen diese Körperclasse indifferent verhält, addirt die zweite Gruppe leicht zwei Atome, die dritte Gruppe vier Atome eines Haloids. Man bezeichnet dem entsprechend Glieder der ersten Gruppe als gesättigte, jene der zweiten und dritten Gruppe als ungesättigte fette Säuren. Gelingt es daher, an ein Fett eine Haloidaddition unter Umständen herbeizuführen, welche eine Substitution ausschliessen, ist es ferner möglich, die addirte Haloidmenge sicher zu bestimmen, so muss eine für jedes Fett fest constante Zahl gewonnen werden, deren Grösse von der Art und relativen Menge ungesättigter Säuren abhängt, somit im innigsten Zusammenhange mit der Constitution des Fettes steht. Da überdies die Moleculargrösse der natürlich vorkommenden ungesättigten fetten Säuren eine verschiedene ist, so muss auch aus diesem Grunde die Menge des addirten Haloids bei verschiedenen Fetten ungleich gross ausfallen. Theoretisch sollen die in den Fetten vorkommenden ungesättigten Säuren folgende Mengen Jod addiren:

Namen der fetten Säuren	Formel	Zahl der doppelten Bindungen	100 g der Säuren addiren Jod
Hypogaeasäure . .	$C_{16}H_{30}O_2$	1	100,00 g
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	1	90,07 „
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	1	75,15 „
Ricinusölsäure . . .	$C_{18}H_{34}O_3$	1	85,24 „
Leinölsäure . . .	$C_{16}H_{28}O_2$	2	201,59 „

Von den Haloiden würde zu genanntem Zweck Jod aus manchen Gründen am passendsten sein; dies wirkt aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge auf die Fette ein, während bei hoher Temperatur seine Wirkungen sehr ungleichmässig sind. Hübl hat nun gefunden, dass eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlorjodadditionsproducten reagirt, während vorhandene gesättigte Säuren vollständig unverändert bleiben. Versuche ergeben, dass, um die Wirkung des gesammten Jods auszunutzen, auf je zwei Atome

[1]) Dingl. pol. J. 253, 281.

desselben ein Molecül Quecksilberchlorid nöthig ist. Da die meisten Fette in Alkohol schwer löslich sind, so giebt man zweckmässig einen Zusatz von Chloroform, welcher sich gegen die Jodlösung völlig indifferent verhält.

Die alkoholische Jodquecksilberchloridlösung besitzt eine sehr geringe Beständigkeit; man muss deshalb mit jeder Versuchsreihe eine Titerstellung verbinden.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1. Jodquecksilberchloridlösung: Es werden einerseits etwa 25 g Jod in 500 ccm, andererseits Quecksilberchlorid in der gleichen Menge 95 procentigen, fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Flüssigkeiten vereint. Wegen der anfangs stattfindenden raschen Aenderung des Titers, welche wahrscheinlich durch fremde Stoffe im Alkohol bedingt wird, kann die Flüssigkeit erst nach sechs- bis zwölfstündigem Stehen in Gebrauch genommen werden. Diese Lösung soll der Einfachheit wegen als Jodlösung bezeichnet werden. — 2. Natriumhyposulfitlösung. Man verwendet eine Lösung von etwa 24 g des Salzes in 1 Liter Wasser. Der Titer wird mit reinem, sublimirtem Jod bestimmt. Die Lösung ist als haltbar anzusehen, sobald es nicht auf äusserst genaue Bestimmungen ankommt, was hier durchaus nicht der Fall ist. — 3. Chloroform, welches vor seiner Verwendung auf die Reinheit geprüft werden muss, wozu man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm der Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden sowohl die Jodmengen in dieser Flüssigkeit, als auch in 10 ccm der Vorrathslösung maassanalytisch bestimmt. Erhält man in beiden Fällen vollkommen übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar. — 4. Jodkaliumlösung, und zwar eine wässerige Lösung im Verhältniss 1:10. — 5. Stärkelösung, d. h. ein frischer einprocentiger Kleister.

Das Abwägen des Fettes geschieht am besten in einem kleineren, leichten Glase. Man entleert das Fett nach dem Schmelzen, wenn nöthig, in eine 200 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche und wägt das Gläschen nochmals sammt dem noch anhaftenden Fette. Die Grösse der Probe richtet sich nach der voraussichtlichen Jodabsorption. Man wählt von trocknenden Oelen 0,2 bis 0,3, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4, von festen Fetten 0,8 bis 1 g. Das Fett wird sodann in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, worauf man 20 ccm Jodlösung zufliessen lässt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird noch etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine fast vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist dies ein Zeichen, dass keine genügende Menge Jod vorhanden. Man hat in diesem Falle noch mittelst einer Pipette 5 oder 10 ccm Jodlösung zufliessen zu lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit noch nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden stark braun gefärbt erscheint [1]). Nach der an-

[1]) Wenn man nicht einen genügenden Jodüberschuss anwendet, erhält man zu niedrige Zahlen. Nach Benedikt (Zeitschr. f. d. Chem. Ind., 1887,

gegebenen Zeit ist die Reaction beendet, und es wird nun die Menge des noch freien Jods bestimmt. Man versetzt daher das Reactionsproduct mit 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser. Ein Theil des Jods ist in der wässerigen Flüssigkeit, ein anderer, welcher sich beim Verdünnen abgeschieden und das jodirte Oel gelöst hat, im Chloroform enthalten. Man lässt jetzt aus einer in 0,1 ccm getheilten Bürette unter oftmaligem Umschwenken so lange Natronlösung zufliesssen, bis die wässerige Flüssigkeit sowie die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und die Operation durch vorsichtigen Natronzusatz und öfteres Schütteln bei geschlossener Flasche vollendet. Unmittelbar vor oder nach der Operation werden 10 oder 20 ccm der Jodlösung unter Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister titrirt. Die Unterschiede dieser beiden Bestimmungen geben bei Berücksichtigung des Titers der Natronlösung die vom Fett gebundene Jodmenge. Man giebt die gefundene Jodmenge zweckmässig in Procenten des Fettes an, eine Zahl, welche Hübl der Einfachheit wegen als „Jodzahl" bezeichnet.

Hübl fand folgende Jodzahlen: für Sesamöl 105 bis 108, Erdnussöl 101 bis 105, Baumwollsaatöl 105 bis 108, Olivenöl 81,6 bis 84,5, Olivenkernöl 81,8, Knochenöl 66 bis 70, Schweineschmalz 57,6 bis 60, Palmöl 50,4 bis 52,4, Rüböl 97,5 bis 105, Aprikosenkernöl 99,1 bis 102, Mandelöl 97,5 bis 99, Ricinusöl 84,0 bis 84,7, Lorbeeröl 49, Talg 39,2 bis 40, Wollfett 36, Cacaobutter 34, Muscatbutter 31, Butter 26 bis 32,4, Cocosöl 8,9, Japanwachs 4,2; Demski und Morawski für Palmkernöl 13,4 bis 13,6; Rud. Benedikt für Leinöl 170 bis 181, für Hanföl 157,5, für Mohnöl 141,4 [1]).

Elaïdinprobe. Die chemische Constitution der flüssigen Fette liefert ein charakteristisches Merkmal, insofern sie die trocknenden Oele von den nicht trocknenden unterscheidet. Jedoch ist hiermit nichts zu erreichen, sobald es sich um Beimengungen von Oelen aus derselben Classe handelt. Das gewöhnliche Mittel, trocknende Oele in nicht trocknenden zu erkennen, ist die salpetrige Säure. Man bringt einige Tropfen des Oelgemisches in einem Reagensglase auf etwas Wasser und leitet in dasselbe das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Eisenfeilspäne entstehende Gas. Es entsteht aus der Oelsäure der nicht trocknenden Oele eine starre Masse, Elaïdinsäure, die trocknenden scheiden sich auf der Oberfläche als flüssige Tropfen ab. Die Farbe des hier gebildeten Elaïdins ist charakteristisch für verschiedene Oele; doch sollen auch hierbei Unsicherheiten vorkommen. Dies mag darin liegen, dass die

---

S. 214) soll der Ueberschuss nicht unter 30 Proc. der angewandten Jodmenge betragen.

[1]) Hübl fand für Leinöl nur 156 bis 160, weil er zu wenig Jodlösung angewendet hatte.

nicht trocknenden Oele von den trocknenden umhüllt und nicht immer deutlich abgeschieden werden.

Schwefelsäureprobe. Maumené (1852) und später Fehling haben zur Prüfung der Reinheit der Oele vorgeschlagen, die Temperaturerhöhung, welche sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die fetten Oele ergiebt, zur Prüfung der Reinheit der letzteren zu verwenden. Noch neuerdings hat der zuerst genannte Chemiker in einer Abhandlung über die Fälschung der Oele [1]) diese Methode als die einzige bezeichnet, aus der man gültige Schlüsse ziehen darf. Wenn wir nun auch diesem Urtheil nicht beistimmen können und das Verfahren als für viele Fälle nicht ausreichend bezeichnen müssen, so lässt sich doch nicht leugnen, dass es öfter als Erkennungsmittel dienen kann, z. B. um trocknende Oele von nicht trocknenden zu unterscheiden, da erstere bei weitem stärker sich erhitzen als letztere. Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man abgewogene Mengen Oel und Säure unter Umrühren mit einem Thermometer mischt und dabei das Maximum der Temperaturerhöhung beobachtet. Dieselbe Untersuchung hat man sodann unter ganz gleichen Verhältnissen mit einem typischen Oele vorzunehmen und beide Resultate mit einander zu vergleichen.

Andere chemische Reactionen. Mailho hat die Beobachtung gemacht, dass das Oel aller Cruciferen bei der Behandlung mit wässeriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme, in Folge des Gehalts irgend einer Schwefelverbindung, Kalium- resp. Natriumsulfid bildet, dass diese Bildung aber bei Behandlung anderer Oele nicht eintritt [2]). Er kocht 25 bis 30 g des fraglichen Oeles mit einer Lösung von 2 g reinem Natronhydrat in 20 g Wasser und filtrirt dann durch ein vorher genetztes Filter. Ein Streifen Papier, der mit Bleizucker- oder Silberlösung befeuchtet worden, wird schwarz, sofern das Oel von einer Crucifere herrührt oder solches beigemengt enthält. Kocht man in einer Silberschale, so wird diese schwarz, auch wenn nur 1 Proc. des Oeles aus dem Oel einer kreuzblüthigen Pflanze bestand. Es kommt zuweilen vor, dass die Fässer, welche zum Transport der Oele dienen, mit schwefelhaltigen Laugen gespült sind, und das Oel dann, obwohl rein, obige Reaction giebt. Um diesen Irrthum zu vermeiden, genügt es, das Oel zuvor mit reinem Wasser zu waschen und dabei mit einem Silberspatel umzurühren; das in Wasser lösliche Schwefelalkali schwärzt das Silber. Man setzt das Waschen fort, bis das Wasser keine Spuren von Schwefel mehr enthält; sodann kann man in obiger Weise auf Cruciferenöl prüfen.

Als eine Modification des Mailho'schen Verfahrens ist das von Schneider [3]) anzusehen, der das Oel, welches auf Rübölgehalt

[1]) Les corps gras industriels, 1870, p. 229.

[2]) Nach E. Baudouin's Beobachtung zeigen die Sesamöle von Kurrachee ebenfalls Schwefelreaction. (Vergl. Zeitschr. f. das chemische Grossgew. 1878, S. 771.)

[3]) Dingl. pol. Journ. 161, 465.

untersucht werden soll, mit seinem doppelten Volumen Aether schüttelt, 20 bis 30 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusetzt und die Färbung des Oeles beobachtet. Bei einem Gehalt an Rüböl wird es braun bis schwarz.

Für die einzelnen flüssigen Fette haben sehr umfangreiche Zusammenstellungen chemischer Kennzeichen C. Calvert[1]) und Th. Chateau[2]) geliefert. Der zuerst genannte Chemiker wendet an:

1. *Aetznatronlösung von 1,340 specif. Gew.* 1 Vol. davon mit 5 Vol. des Oeles gemischt und bis zum Kochen erwärmt, erzeugt mit den Thranen eine dunkelrothe Färbung, während andere Oele nur eine gelbe, gelbbraune oder schmutzigweisse Färbung annehmen. Noch 1 Proc. Fischöl wird durch die rothe Farbe angezeigt. Ferner wird dadurch mit Leinöl eine weiche, mit Hanföl eine feste Seife erzeugt.

2. *Schwefelsäure von 1,475 specif. Gew.* Wird 1 Raumtheil derselben mit 5 Raumtheilen des Oeles gemischt und die Mischung 15 Minuten der Ruhe überlassen, so färben sich Hanföl und Leinöl intensiv grün. Eine Beimengung von 10 Proc. dieser zu anderen Oelen lässt sich noch leicht erkennen. Der Thran färbt sich damit roth, so dass noch 1 Proc. desselben in Mischungen erkannt werden soll.

3. *Schwefelsäure von 1,530 specif. Gew.* 1 Vol. derselben wird mit 5 Vol. des Oeles vermischt und 5 Minuten der Ruhe überlassen. Hanföl, Leinöl, Nussöl und Thran geben scharfe Färbungen.

4. *Schwefelsäure von 1,635 specif. Gew.* Mischung und Behandlung wie in Nr. 3. Diese Säure verdient besondere Beachtung wegen ihrer von der vorhergehenden abweichenden Reactionen. Durch sie lassen sich 10 Proc. Rüböl in Olivenöl, ferner Thran in Klauenfett, Schweineschmalz in Mohnöl, Nussöl in Olivenöl erkennen.

5. *Salpetersäure von 1,180 specif. Gew.* Man nimmt 1 Vol. auf 5 Vol. Oel, schüttelt stark und lässt dann 5 Minuten ruhig stehen. 10 Proc. Hanföl in Leinöl sind dadurch zu erkennen.

6. *Salpetersäure von 1,220 specif. Gew.* Mischung und Behandlung wie bei Nr. 5. Sesamöl, Hanföl, Nussöl und Mohnöl geben damit deutliche Reactionen nicht nur für sich, sondern auch in Mischungen, in welchen sie sich bis zu 10 Proc. befinden.

7. *Salpetersäure von 1,330 specif. Gew.* Behandlung wie bei Nr. 5 und 6. 10 Proc. Wallnuss- oder Sesamöl im Olivenöl werden dadurch erkannt. Lässt man auf die Behandlung mit Salpetersäure eine Reaction mit Natronlauge von 1,340 specif. Gew. folgen, so lassen sich

[1]) Dingl. pol. Journ. 232, 282.

[2]) Th. Chateau, Die Fette, bearbeitet von Hugo Hartmann, Leipzig 1864.

Wallnussöl, Sesamöl und Mohnöl erkennen. Ersteres giebt eine faserige, halbverseifte Masse, während die beiden anderen nicht verseifen und als Oel obenauf schwimmen. Die untere Flüssigkeit ist roth bei Gegenwart von Sesamöl, farblos bei der von Mohnöl. Auch Rüböl und Nussöl lassen sich durch die nach einander folgende Behandlung von Salpetersäure und Natronlauge unterscheiden. Das erstere wird durch die Salpetersäure roth; ein Ueberschuss von Lauge vermehrt diese Färbung und liefert eine halbverseifte, schmierige Masse.

8. *Phosphorsäure, syrupartige (mit 3 Aeq. Wasser).* Diese Säure liefert bei 1 Vol. auf 5 Vol. Oel eine höchst charakteristische Reaction auf Thran, von dem ein Tausendstel in einem anderen Oel noch erkannt wird, da sich das betreffende Oel stark roth färbt, eine Färbung, welche bald ins Schwarze übergeht.

9. *Salpetersäure von 1,33 und Schwefelsäure von 1,345 specif. Gew.*, zu gleichen Raumtheilen gemischt. Wird von der Mischung 1 Vol. zu 5 Vol. Oel gesetzt, so bleiben nur Mohnöl, Olivenöl und Wallnussöl durch das Reagens ungefärbt. Daher kann jedes diesem zugesetzte Oel, namentlich Sesamöl, das grün wird, erkannt werden.

10. *Königswasser*, bestehend aus 25 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,330 specif. Gew. 1 Vol. des Gemisches auf 5 Vol. des zu prüfenden Oeles. An und für sich giebt dies Reagens wenig Eigenthümliches, wohl aber, wenn man unmittelbar nach demselben Natronlauge anwendet.

Das Weitere zeigt die folgende Tabelle (S. 366).

Prüfung auf Verunreinigungen. Häufige Verunreinigungen bei festen Fetten sind Wasser und Sand (Schmutz). Zu deren Bestimmung werden 40 bis 50 g des zu untersuchenden Fettes in einem mit einem Glasstabe tarirten Becherglase zuerst eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren bei 110° C., dann ohne Umrühren zwei Stunden bei 125° C. erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen. Das wie vorstehend getrocknete Fett wird in dem Becherglase geschmolzen und auf ein tarirtes Filter gebracht. Letzteres wäscht man mit heissem Benzol aus und trocknet es bei 80 bis 90° C. Ist das Filter nach dem Trocknen feucht, so rührt dies von einem geringen Glyceringehalte her. Man zieht in diesem Falle das Filter mit Alkohol aus und trocknet es nochmals.

In Folge unvollkommener Reinigung nach der Raffinirung enthalten die Fette bisweilen Schwefelsäure, Alkalicarbonat, Alaun und Blei. Die Schwefelsäure findet man durch tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, Absitzenlassen und Versetzen der wässerigen Flüssigkeit mit Chlorbaryum, die Carbonate durch Schütteln mit Wasser und Prüfung der letzteren auf alkalische Reaction mit Lackmuspapier, den Alaun durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Salpetersäure beigemischt ist, Eindampfen der wässerigen Lösung und Versetzen mit Ammoniak,

	Aetznatron	Schwefelsäure			Salpetersäure	
	1,340	1,475	1,530	1,635	1,180	1,220
Olivenöl	blassbraun	blassgrünlich	grünlich	grün	grünlich	grünlich
Erdnussöl . . .	weisslich	—	schmutzigweiss	bräunlich	—	—
Rüböl	schmutziggelbweiss	—	grün	braun	—	—
Mohnöl	ebenso	—	schmutzigweiss	—	—	orangegelb
Wallnussöl . . .	ebenso	bräunlich	grün	braun	gelb	roth
Sesamöl	ebenso	grünlich	schmutziggrün	—	orangegelb	ebenso
Ricinusöl	weiss	—	schmutzigweiss	—	—	—
Hanföl	braungelb, starr	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	schmutziggrün	braungrün
Leinöl	gelbflüssig	grün	schmutziggrün	grün	gelb	gelb
Schweineschmalz	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	—	—
Klauenfett . . .	schmutziggelblichweiss	gelblich	schmutzigbräunlich	braun	blassgelb	blassgelb
Walfischthran .	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	ebenso	ebenso
Leberthran . . .	ebenso	purpurn	purpurn	ebenso	—	—

das Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen Salpetersäure und Versetzen der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff.

Die durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff gewonnenen Oele enthalten zuweilen noch Schwefelkohlenstoff. O. Braun[1]) weist letzteren nach, indem er in einem Becherglase unter ca. 60 g Oel allmälig 30 g Lauge von 40° B. rührt und die Seife eine Stunde an einen warmen Ort stellt. Ist das Oel schlecht gereinigt, so ist die Seife dunkelgrün und stinkend.

Zum Verschneiden der fetten Oele dienen ausser billigeren fetten Oelen hauptsächlich Harzöle und Mineralöle. Zum Nachweis derselben verseift Thompson[2]) das zu untersuchende Oel, vermischt die gebildete

[1]) Seifenfabrikant 1882, S. 6.
[2]) N. Wochenschr. f. d. Oel- und Fettwhdl. 1879, S. 243.

Salpetersäure + Aetzlauge		Phosphorsäure	Schwefel- und Salpetersäure	Königswasser und dann Aetznatron	
1,330	1,340				1,340
grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weisslich
—	weissfest	—	blassorange	—	weisse, faserige Masse
—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierig-weissgelb
roth	rosaflüssig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
tiefroth	rothstarr	gelbbraun	dunkelbraun	gelb	schmierig-orange
ebenso	roth, unten braun	—	grün in Roth übergehend	ebenso	orange, unten braun
—	schmierig-weiss	—	braunroth	—	schmierig-blassroth
raungrün	braun-schmierig	grün	grün ins Schwarze ziehend	grün	schmierig-braun
grün, ins Braune ergehend	gelbflüssig	grünlich-braun	ebenso	gelbgrün	flüssig-orange
lassgelb	flüssig	—	braun	—	flüssig-braun
assbraun	weissflüssig	—	braun	blassgelb	schmierig-gelbbraun
roth	flüssig	dunkelroth	ebenso	ebenso	flüssig-orange
ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	gelb	ebenso

Seife mit Sand, trocknet dieselbe und zieht mit Petroleumäther aus. Während Thompson alkoholische Kalilauge zur Verseifung empfohlen hatte, wählt Finkener [1]) Natron, weil Natronseife sich weniger leicht trocknen lässt als Kaliseife, und verfährt dann folgendermaassen:

35 g Natrium hydricum purum werden in 85 ccm Wasser gelöst und noch heiss in 730 g siedend heissen Alkohol eingegossen. 10 g Oel werden in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm der alkoholischen Natronlösung 15 Minuten auf einem Wasserbade gekocht und mit 5 g trockenem Natriumbicarbonat versetzt, um das überschüssig verwendete Natron in Carbonat überzuführen. Die Lösung giesst man in eine metallene Abdampfschale, in welcher sich 200 g reiner trockner Sand

[1]) Mitthl. kgl. techn. Versuchsanst. 1885, S. 6.

befinden, und erwärmt auf einem Wasserbade so lange unter Umrühren, bis der Geruch nach Alkohol vollständig verschwunden ist. Die noch warme Masse bringt man möglichst vollständig in einen Glascylinder von 500 ccm mit Stöpsel, setzt nach dem Erkalten 300 ccm unter 100° C. siedenden Petroleumäther hinzu und schüttelt einige Zeit. Dann lässt man den Aether durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben filtriren und destillirt 150 ccm des Filtrats in einer Destillirblase. Den Rückstand in derselben bringt man mit wenig Petroleumäther auf ein kleines Uhrglas und trocknet auf einem Wasserbade bis zum Verschwinden des Petroleumgeruchs. Der Rückstand stammt aus 5 g Oel. Er besteht aus Mineralöl oder Harzöl. Um zu unterscheiden, welches von beiden vorliegt, kann man einmal das optische Verhalten dieser Oele benutzen — Harzöle drehen die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts, Mineralöle wirken wenig oder gar nicht auf dieselbe ein — oder auch das Verhalten gegen ein Gemisch aus 10 Vol. Alkohol (von 0,8182 spec. Gew. bei 15,5°) und 1 Vol. Chloroform. Nach Finkener[1]) löst sich Harzöl beim Schütteln mit dem 10fachen Vol. eines solchen Gemisches, während sich Mineralöle selbst beim Schütteln mit dem 100fachen Volum dieses Gemisches nicht auflösen.

Verfälschung der wichtigsten Oele und Fette. *Rüböl.* Die Hauptverfälschung für Rüböl ist jetzt Harzöl. Letzteres lässt sich leicht durch die Verseifungsprobe nachweisen. Absichtliche Verfälschungen des Rüböls mit anderen fetten Oelen sind bei dem billigen Preise desselben ausgeschlossen; wohl aber kommen in Folge Nachlässigkeit der Oelmüller zuweilen mit Leinöl verunreinigte Rüböle im Handel vor. Eine solche Verunreinigung lässt sich leicht durch Bestimmung der Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren feststellen. Die Fettsäuren aus Leinöl haben nach Morawski und Demski eine Zahl von 155,2 bis 155,9, die Fettsäuren aus Rüböl eine solche von 96,3 bis 99,02.

Olivenöl. Dasselbe ist sehr vielen Verfälschungen, die sich meist schwer nachweisen lassen, ausgesetzt. Die am häufigsten gebrauchten Verfälschungsmittel sind das Sesamöl und das Baumwollsaatöl. Von der grossen Anzahl von Methoden, welche zur Prüfung des Olivenöls vorgeschlagen sind, können wir hier nur die wichtigsten anführen. Calvert mischt Salpetersäure von 1,33 und Schwefelsäure von 1,845 specif. Gew. zu gleichen Raumtheilen und setzt 1 Vol. dieser Mischung zu 5 Vol. des Oels. Nur Oliven-, Mohn- und Wallnussöl bleiben durch dieses Reagens ungefärbt; daher kann man jedes andere diesen zugesetzte Oel erkennen, namentlich Sesamöl, welches grün wird. Von letzterem sollen sich auf diese Weise noch 10 Proc. im Olivenöl nachweisen lassen. E. Baudouin[2]) weist die Gegenwart von Sesamöl dadurch nach, dass er

[1]) Mitthl. kgl. techn. Versuchsanst. 1886, S. 13.
[2]) Zeitschr. f. das chem. Grossgew. 1878, S. 771.

2 ccm Oel mit 1 ccm Salzsäure von 22° B., in der zuvor $^1/_2$ bis 1 dg Zucker aufgelöst sind, einige Minuten tüchtig schüttelt und dann absitzen lässt. Die Salzsäure scheidet sich ab und färbt sich allmälig rosa, und zwar mehr oder weniger intensiv, je nach dem Gehalt an Sesamöl; übersteigt der letztere 10 Proc., so nimmt das Oel dieselbe Farbe an. Dem Olivenöl beigemengtes Erdnussöl soll schon bei + 8° C. sandartige Körnchen absetzen, während reines Olivenöl erst bei 4° C. Körnchen ausscheidet.

Baumwollsaatöl will W. Rödiger[1]) nachweisen, indem er das verdächtige Oel mit Natronlauge verseift und die erhaltene, möglichst trockene Seife mit Benzin extrahirt; bei Gegenwart von Baumwollsaatöl zeigen sich nach Verdampfung des Auszuges goldgelbe Tropfen, weil das Baumwollsaatöl geringe Mengen eines unverseifbaren Oeles enthält. War jedoch das zur Versetzung verwandte Baumwollsaatöl sehr sorgfältig raffinirt, so ist auf eine Nachweisung in eben angegebener Weise nicht zu rechnen, da dasselbe von dem unverseifbaren Oel sehr wenig oder nichts enthält. — G. A. Buchheister[2]) setzt zu etwa 10 g des zu untersuchenden Oeles 3 g eines völlig erkalteten Gemisches von gleichen Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure und Salpetersäure und schüttelt tüchtig um. Reines Olivenöl zeigt dann eine weisse Farbe mit einem Stich ins Grünliche, Sesamöl eine grasgrüne, Baumwollsamenöl eine etwas hellere Farbe. Nach Trennung der beiden Flüssigkeiten erscheint reines Olivenöl fast unverändert, Baumwollsamenöl klar braun, Rüböl mehr rothbraun und dunkel gefärbt. Auf diese Weise können noch 10 Proc. Baumwollsamenöl im Olivenöl nachgewiesen werden. — Zechili[3]) mischt 5 ccm des zu untersuchenden Oeles mit 10 ccm reiner Salpetersäure von 1,4 specif. Gew., schüttelt um und überlässt dann das Gemisch 5 bis 6 Minuten sich selbst, dabei nimmt reines Olivenöl eine schwach grünlich braune Färbung mit gelblichem Reflex an, reines Baumwollsamenöl wird intensiv kaffeebraun, fast schwarz, eine Mischung beider zeigt mittlere Färbung. Bei vergleichenden Versuchen müssen genau dieselben Bedingungen und die Färbungen nach genau gleichen Zeitintervallen beobachtet werden, da die Farbe des Olivenöles beim Stehen nachdunkelt. — Zur Prüfung des Olivenöles auf Reinheit ist von grossem Werth die Bestimmung der Jodzahl. Dieselbe ist für Olivenöl nach Hübl 82,8, für die Fettsäuren aus Olivenöl nach Demski und Morawski 86,1.

Die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöles für die Türkischrothfärberei prüft E. Kopp[4]) nach folgendem Verfahren, welches sich auf die schnelle und vollständige Umwandlung des Oleïns im Olivenöl in festes und farbloses Elaïdin stützt. Man giesst in ein Reagensglas 9 Vol. des zu untersuchenden Oeles und hierauf 1 Vol. gewöhnliche Salpeter-

[1]) Chem. Ztg. 1881, S. 623.
[2]) Chem. Ind. 1881, S. 424.
[3]) Moniteur scientifique, Mai 1882; Seifenfabrikant 1882, S. 411.
[4]) Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 5. Aufl. von Carl Stahlschmidt, Leipzig 1879.

säure von 36 bis 40° B. Diese letztere sinkt sogleich unter. Nun fügt man einige kleine Kupferdrahtstückchen oder Kupferspäne hinzu. Es entwickelt sich Stickoxyd, welches sich zuerst in der Salpetersäure löst und zur Bildung von salpetriger Säure Veranlassung giebt. Die Gasblasen steigen nach und nach in immer grösserer Menge durch das Oel. Man mischt jetzt das Oel mittelst eines Glasstabes innig mit der durch Kupfernitrat blau gefärbten Säure. Nach 5 bis 6 Minuten wiederholt man dieses Mischen und lässt nun das Gemenge an einem kühlen oder wenigstens nicht zu warmen Orte ruhig stehen. Gutes, reines Olivenöl erstarrt in 1 bis 2 Stunden zu einer harten, brüchigen, weissen Masse, welche auch nach längerem Stehen sich nicht dunkelgelb oder gelbbraun färbt. Ein gefälschtes Olivenöl erfordert zum Erstarren weit mehr Zeit, die Masse ist weniger hart und fest, oft butterartig und nimmt nach 12 bis 24 Stunden gewöhnlich eine Missfarbe an.

Leinöl. Dieses wird öfter mit Harzöl versetzt. Verfälschungen mit anderen fetten Oelen dürften bei dem billigen Preise des Leinöles kaum vorkommen; mehr aber ist zu beachten, dass die ostindische Saat, aus welcher besonders das englische Leinöl geschlagen wird, häufig sehr unrein ist (sie soll namentlich viel Rübsamen und Senfsamen enthalten). Ein solches Leinöl ist zur Firnissfabrikation untauglich und auch zu Winterschmierseifen wenig geeignet. Die geeignetste Prüfungsmethode: die Bestimmung der Jodzahl. Sie beträgt nach Benedikt 170 bis 181.

Thran. Dieser wird häufig mit Harzöl gefälscht. Ausserdem kommen Verfälschungen in der Weise vor, dass theuerere Thrane mit billigeren versetzt werden, Verfälschungen, die sich meist sehr schwer oder gar nicht nachweisen lassen. — Rührt man 1 Thl. Thran mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem hohen Glase zusammen, so soll man nur dann eine klare Mischung erhalten, wenn der Thran keine fremden Fette enthält [1]).

Palmöl. Verfälschungen dürften in diesem Fett nicht vorkommen; wohl aber ist dasselbe häufig stark durch Wasser und Schmutz verunreinigt. Statt Palmölsäure sind vor einigen Jahren Palmkernölfettsäuren in den Handel gebracht. Unterscheiden lassen sich dieselben leicht durch Bestimmung des Verseifungswerthes. Derselbe ist nach Valenta für Palmölfettsäuren 206,5 bis 207,3, für Palmkernölfettsäuren 265,8.

Talg. Dieser ist häufig durch Schmutz und Wasser verunreinigt. Verfälschungen kommen vor mit billigeren Fetten, namentlich Knochenfett, Fett aus Küchenabfällen, Rückständen von der Margarinfabrikation etc. Um sich gegen solche Zusätze einigermaassen zu sichern, thut man gut, sich beim Einkauf von Talg einen bestimmten Schmelzpunkt garantiren

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, S. 444.

zu lassen, der keinesfalls unter 40° C. liegen darf. Nach Mayer[1]) kommen auch Verfälschungen mit destillirtem Wollfett vor. Dieses lässt sich in Folge seines Cholesteringehaltes leicht nachweisen. Man verseift den Talg mit Kalilauge und schüttelt die erhaltene Seife mit Aether aus. Dieser nimmt das Cholesterin auf und lässt es beim Verdunsten zurück. Durch Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid wird dann eine violette Färbung hervorgerufen.

Wachs. Das Bienenwachs wird häufig verfälscht; hauptsächlich dienen dazu Pflanzenwachsarten, Ceresin, Paraffin, Stearin, Talg, Harz, Thon, Ziegelmehl, Schwerspath, Gyps, Erbsenmehl, Wasser. Zur Prüfung des Wachses benutzt man die Bestimmung des specifischen Gewichts, des Schmelzpunktes und des Verseifswerthes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts kann man sehr vereinfachen durch die von Hager empfohlene Schwimmprobe[2]). Gelbes Wachs hat ein specifisches Gewicht von 0,955 bis 0,965, weisses von 0,965 bis 0,975. Man bringt nun kleine Stückchen Wachs auf verdünnten Weingeist, der ungefähr das angegebene specifische Gewicht hat. Durch Zugeben von Wasser oder Weingeist kann man die Flüssigkeit sehr leicht auf die Eigenschwere des Wachses bringen, so dass letzteres bei sanftem Schütteln weder ein Bestreben zeigt aufwärts zu steigen, noch zu Boden zu gehen. Das specifische Gewicht von Wachs mit anderen Fettstoffen entspricht übrigens nie dem Verhältnisse der specifischen Gewichte derselben. So hat eine Mischung aus gleichen Theilen Stearin von 0,835 und Wachs von 0,960 specif. Gew. nach Hager ein specif. Gew. von 0,973, während es nach der Berechnung 0,948 sein müsste. Aehnlich verhält es sich mit dem Schmelzpunkte der Wachsmischungen und sind daher Schmelzpunktbestimmungen in den meisten Fällen zwecklos. Ein Gemisch von weissem Wachs mit 10 Proc. Talg schmilzt bei 64°, mit 13 Proc. Talg bei 63°, aus gleichen Theilen weissem Wachs und japanischem Wachs bei 63 bis 64°, aus gleichen Theilen weissem Wachs und Stearinsäure bei 64 bis 65°, während reines weisses Wachs ebenfalls bei 64 bis 65° schmilzt.

Von grossem Werth für die Prüfung von Wachs ist die zuerst von Fr. Becker empfohlene Verseifungsprobe. Sie beruht darauf, dass die zum Verseifen von 1 g Substanz erforderliche Menge KOH bei den verschiedenen Wachsarten und Surrogaten sehr verschieden ist. Nun würde es allerdings leicht möglich sein, durch Zusammenmischen verschiedener wachsartiger Stoffe Zusätze herzustellen, welche einen gleichen Verseifungswerth wie Bienenwachs haben; anders gestaltet es sich aber, wenn man, wie Hübl[3]) vorschlägt, nicht nur die Gesammtmenge des

[1]) Dingl. pol. Journ. **247**, S. 305.
[2]) Pharm. C. 1879, S. 133.
[3]) Dingl. pol. Journ. **249**, S. 338.

zum Verseifen nöthigen Alkalis bestimmt, sondern auch die zur Sättigung der freien Säure erforderliche Menge ermittelt. Man erhält auf diese Weise zwei Zahlen: die eine stellt die Menge des verseiften Aethers (Aetherzahl), die zweite die Menge der freien Säure (Säurezahl) dar. Bei in dieser Weise ausgeführten Untersuchungen von etwa 20 verschiedenen Wachssorten fand Hübl das Verhältniss beider Zahlen beinahe constant wie 3,70 : 1.

Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass 3 bis 4 g Substanz mit ungefähr 20 ccm neutralem 95 proc. Alkohol übergossen, bis zum Schmelzen des Wassers erwärmt und unter Zusatz von Phenolphtaleïn unter oftmaligem Schütteln und wenn nöthig Erwärmen mit alkalischer Kalilauge bis zur bleibenden, sehr schwachen Rothfärbung titrirt werden. Sodann lässt man 20 ccm Kalilauge zufliessen, verseift auf dem Wasserbade und bestimmt mit Salzsäure das nicht gebundene Aetzkali. — Kalilauge und Salzsäure werden ungefähr halbnormal angewandt. Der Alkohol muss vor seiner Verwendung auf saure Reaction geprüft, erforderlichenfalls unter Zuhülfenahme von Phenolphtaleïn vorsichtig neutralisirt werden; die erste Titrirung muss wegen der dabei erforderlichen geringen Menge Lauge mittelst einer kleinen, in 0,05 mm getheilten Bürette durchgeführt werden. — Die Verseifung und Rücktitrirung kann in einem offenen Kölbchen erfolgen, wobei so stark zu erwärmen ist, dass der Inhalt im Zustande des ruhigen Siedens verbleibt. Zur vollständigen Verseifung sind ungefähr 45 Minuten erforderlich.

Zur Sättigung der in 1 g Wachs vorhandenen Säure sind 19 bis 21 mg Kalihydrat erforderlich, während die weitere Verseifung des Aethers 73 bis 76 mg Kalihydrat verlangt. Die gewöhnlichen Werthe sind 20 und 75 mg. Hierbei kommen fast immer die niedrigeren und höheren Zahlen gemeinschaftlich vor, so dass das gegenseitige Verhältniss der Säure- und Aetherzahl zwischen 1 : 3,6 und 1 : 3,8 schwankt. Zur vollständigen Verseifung von 1 g Wachs sind somit 92 bis 97 mg Kalihydrat nöthig.

Würde das gelbe Bienenwachs nur aus Cerotinsäure- und Palmitinsäure-Myricyläther bestehen, so wäre bei annähernder Einhaltung der Verhältnisszahl nur eine Verseifungszahl von 90 bis 91 zu erreichen. Es müssen daher in jedem gelben Bienenwachs noch andere Aetzkali bindende Stoffe vorhanden sein. Ausserdem kommen aber im natürlichen Wachse auch neutrale Substanzen vor und zwar hauptsächlich in jenen Producten, die aus alten, sehr dunkel gefärbten Waben gewonnen werden. Derartige Wachssorten zeichnen sich durch eine dunkelgelbe Farbe, niedriges specifisches Gewicht (unter 0,960) und geringes Sättigungsvermögen (93) aus. Hingegen besitzt aus jungen, weissen Waben gewonnenes Wachs eine sehr helle Farbe, hohe Dichte und erfordert eine grössere Menge Kalihydrat (96) zur Verseifung. Die Verhältnisszahl bleibt jedoch in beiden Fällen fast dieselbe, woraus zu schliessen ist, dass hier Verunreinigungen meist inactiver Natur vorliegen.

Aus Hübl's Untersuchungen gehen für Bienenwachs und Wachssurrogate folgende Zahlen hervor:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifzahl	Verhältnisszahl
Japanwachs [1])	20	200	220	10
Carnaubawachs	4	75	79	19
Talg	4	176	180	44
Stearinsäure	195	0	195	0
Harz	110	1,6	112	0,015
Neutrale Stoffe, Paraffin, Ceresin	0	0	0	0
Gelbes Bienenwachs	20	75	95	3,75

Man hat daher bei Untersuchung des gelben Bienenwachses nach dieser Methode folgende Betrachtung anzustellen:

1. Erhält man Zahlen, welche zwischen den Grenzen liegen: 19 bis 21, 73 bis 76, 92 bis 97 bezw. 3,6 bis 3,8, so hat man es, vorausgesetzt, dass auch die physikalischen Eigenschaften entsprechen, mit reinem, unverfälschtem Bienenwachs zu thun.

2. Liegt die Verseifungszahl unter 92, ist dabei die Verhältnisszahl die richtige, so ist ein inactiver Körper (z. B. Paraffin) beigemischt. Ein Bienenwachs des Handels gab folgende Zahlen: 18,0, 66,5, 85,0, bezw. 3,69, aus welchen mit voller Sicherheit auf einen etwa 10 procentigen Ceresinzusatz geschlossen werden konnte.

3. Erscheint die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so ist ein Zusatz von Japan-, Carnaubawachs oder Unschlitt höchst wahrscheinlich. Ist dabei die Säurezahl gedrückt, so dürfte Japanwachs ausgeschlossen sein; es ist dann Carnaubawachs oder Unschlitt vorhanden, was sich aus der Aetherzahl mit ziemlicher Sicherheit erkennen lässt.

4. Ist schliesslich die Verhältnisszahl kleiner als 3,6, so muss Stearinsäure oder Harzzusatz angenommen werden.

Endlich ist es klar, dass auch auf den gleichzeitigen Zusatz eines inactiven und activen Stoffes durch Betrachtung und Vergleichung der Zahlen geschlossen werden kann.

Die angeführten Methoden sind zur Untersuchung von Wachs ausreichend; doch mögen hier noch einige einfache Prüfungsmethoden folgen, die beim Handel mit Wachs üblich sind. Ein mit Wasser versetztes Wachs erscheint trübe und matt von Farbe, an den Ecken nicht durchscheinend, beim Zerschlagen bemerkt man Wassertröpfchen auf dem Bruch. Hält man ein Stückchen solchen Wachses über ein brennendes Licht, dass es in Tropfen abfällt, so wird dies nicht ruhig, sondern

[1]) Das Japanwachs scheint wie alle Glyceride bezüglich des Säuregehaltes bedeutenden Schwankungen unterworfen zu sein; so schwankten die Säurezahlen dieses Pflanzenfettes zwischen den Grenzen 15 bis 24. In gleicher Weise zeigte Talg Schwankungen von 2 bis 7.

knisternd geschehen. Ein mit solchem Wachs getränkter Docht wird zischend und knisternd brennen. — Ein mit Erbsenmehl vermengtes Wachs hat eine dunkle, fast braungraue Färbung, ist an den Ecken wenig durchscheinend und riecht fast wie frischgebackenes Brod. Beim Schmelzen über einem Licht ist das Wachs schwer tropfbar und die abfallenden Tropfen sind grau und trübe. Kocht man eine Probe mit Wasser, so erhält man einen untrennbaren Kleister. — Oft werden dem Wachs die ausgepressten Bienenzellen wieder beigemengt. Dies geschieht in der Weise, dass die Zellen in noch warmem Zustande geballt und in das in den Formen befindliche Wachs eingetaucht werden, so dass diese Ballen in der Mitte eingerinnen. Eine solche Verfälschung erkennt man beim Zerschlagen der Wachsböden. — Zusätze von Stearin geben dem Wachse ein mattes, trübes Ansehen. Zerschlägt man das Wachs, so ist der Stearingeruch zu bemerken. Der Bruch ist unregelmässig, gross krystallinisch. Das Wachs selbst ist ziemlich weich, beim Kauen zwischen den Zähnen aber bröcklich. — Verfälschungen mit Talg geben dem Wachs zwar ein schönes gelbes, aber auch zugleich trübes Ansehen. Der talgige Geruch und Geschmack, sowie das fettige, weiche Anfühlen dienen als Erkennungsmittel. — Japanwachs giebt dem Bienenwachs ein ähnliches Ansehen wie Talg; auch der Geruch beim Zerschlagen zeigt das Vorhandensein. — Tropfwachs von Kerzen, welches gewöhnlich mit verkohlten Dochtresten und verbranntem Wachs gemengt ist, verhindert, wenn es dem Wachs zugesetzt ist, das Bleichen desselben. Ein damit vermischtes Wachs hat einen eigenthümlich brenzlichen Geruch; die Farbe ist graugelb bis bräunlich. — Colophonium härtet das Wachs, so dass es beim Zerschlagen springt und knistert. Der Bruch ist grosskörnig und muschlig, der Geruch terpentinartig.

3) Stearin.

Rohstoff. (Fette, Schwefelsäure und häufig Kalk.) Die Prüfung des Kalks und der Schwefelsäure geschieht in bekannter Weise. Die Untersuchung der Fette erfolgt nach den im vorigen Capitel angegebenen Methoden. Bei der Bedeutung, welche die Gewinnung des Glycerins heute für die Stearinfabrikanten hat, ist es häufig von Wichtigkeit, den Glyceringehalt der angebotenen Fette festzustellen.

Fette. *Glyceringehalt.* Ein sehr einfaches Verfahren dazu hat Zulkowsky[1]) vorgeschlagen: Man verseift die Fette und rechnet die zur Verseifung von 1 g Neutralfett verbrauchte Menge KOH auf Glycerin um, wobei 3 Mol. Kalihydrat 1 Mol. Glycerin entsprechen.

[1]) D. chem. Ber. (1883) 16, S. 1140, 1315.

Diese Methode ist aber nur dann anwendbar, wenn das zu untersuchende Fett nicht grössere Mengen freie Fettsäuren enthält, wie es häufig bei Palmöl vorkommt. In letzterem Falle ist es nothwendig, eine Bestimmung der freien Fettsäuren vorzunehmen und mit Hülfe derselben eine Correctur anzubringen. (Das Zulkowsky'sche Verfahren ist nicht anwendbar bei Fetten, welche Verbindungen der höheren Alkohole, Myricylalkohole etc. mit Fettsäuren enthalten, Fette, welche bei der Stearinfabrikation nicht leicht in Frage kommen.)

Verfahren von Fox. Eine genaue Methode zur Bestimmung des Glycerins beruht auf der Oxydation desselben durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Kohlensäure. Das Verfahren ist zuerst von Ed. Fox[1]) empfohlen worden.

Seine Vorschrift lautet: Zum Nachweise des Glycerins werden 5 g des Oeles in gewöhnlicher Weise verseift und die Seife durch Salzsäure zersetzt, worauf nach einigem Stehen die saure, das Glycerin enthaltende Flüssigkeit von den unlöslichen Fettsäuren abfiltrirt wird. Die Glycerinlösung wird stark alkalisch gemacht und darauf mit Krystallen von Kaliumpermanganat versetzt, bis die Flüssigkeit hellroth bleibt. Zur Zersetzung des überschüssigen Permanganats wird dann etwas Natriumsulfit zugegeben, von dem Manganoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und bis nahe zum Sieden erhitzt; schliesslich versetzt man die Lösung mit Chlorcalcium. Wird hierdurch ein weisser Niederschlag gebildet, so war Glycerin zugegen; dasselbe zersetzte sich im Sinne der Gleichung $C_3H_8O_3 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$. Das Calciumoxalat kann durch Glühen in Carbonat übergeführt werden; 100 Thle. des letzteren entsprechen 92 Thln. Glycerin.

R. Benedict und R. Zsigmondi[2]), welche das Verfahren von Fox geprüft haben, fanden, dass die Reaction nur dann quantitativ verläuft, wenn man in stark alkalischer Lösung oxydirt und das Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur hinzufügt. Sie nehmen bei einer Glycerinbestimmung so viel Fett, dass darin ungefähr 0,2 bis 0,3 g Glycerin enthalten sind, von den gewöhnlichen Fetten somit 2 bis 3 g, von glycerinarmen bis zu 10 oder 20 g.

Das Fett wird mit Kaliumhydroxyd und ganz reinem Methylalkohol[3]) verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei

[1]) The oil and colourmans journal, 1884, S. 1404.

[2]) Chem. Ztg. 1885, S. 975.

[3]) B. und Z. verwenden Methyl- und nicht Aethylalkohol zur Verseifung der Fette, weil der letztere bei gewissen Concentrationen und einem bestimmten Alkaligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Es entstehen dadurch Fehler, die um so grösser sind, je mehr Alkohol die Seife beim Eintrocknen zurückhält. Ein wiederholtes Eindampfen mit kleinen Mengen Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, ist aber zu vermeiden, um keinen Verlust an Glycerin zu erleiden.

flüssigen Fetten setzt man nun zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser erfolgt, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben ab, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge, setzt 10 g Kalihydrat hinzu und darauf bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer 5 proc. Permanganatlösung, dass die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich ist. Statt dessen kann man auch fein gepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und setzt nun so viel wässerige schweflige Säure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt; diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt zum Sieden und fällt mit Calciumacetat. Der Niederschlag enthält ausser Calciumoxalat stets noch Kieselsäure und häufig auch Gyps. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reines Carbonat, bezw. als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen Oxalats am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung, oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. B. u. Z. haben stets den letzteren Weg eingeschlagen. Der geglühte Niederschlag wurde in ca. $^1/_2$-Normalsalzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Dimethylanilinorange als Indicator und $^1/_4$-Normalnatronlauge zurücktitrirt.

Alfred H. Allen und J. C. Belcher[1]) fanden das Verfahren von Benedict und Zsigmondi genau, wenn es sich um Bestimmung von Glycerin in wässerigen Flüssigkeiten handelt, nicht aber für Bestimmung von Glycerin in Fetten, da der Methylalkohol, wie er im Handel vorkomme, ebenfalls beträchtliche Mengen Oxalsäure liefere. Sie verseifen mit wässerigem Alkali und verfahren dabei folgendermaassen: 10 g des fetten Oeles werden mit einer Lösung von 49 g Aetzkali in 25 ccm Wasser in einer Druckflasche (mit durch Draht festgebundenem Gummistopfen) in kochendem Wasser unter öfterem Umschütteln 6 bis 10 Stunden oder so lange erhitzt, bis der Inhalt der Flasche vollständig homogen ist. Durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren unter einem Druck von 10 Atmosphären werden keine besseren Resultate erzielt. Die so erhaltene Seife wird durch verdünnte Säure zersetzt, die Fettsäuren abgeschieden und die Hälfte der wässerigen Flüssigkeit zur Glycerinbestimmung verwendet. Statt den Manganniederschlag zu waschen, wird die Flüssigkeit auf 500 ccm gebracht (plus einem kleinen Ueberschuss als Correction für den von dem Niederschlag eingenommenen Raum), filtrirt und 400 ccm

[1]) The Analyst 1886, **11**, S. 52; Chem. Ztg. 1886, S. 71.

zum Fällen des Calciumoxalats verwendet. Letzteres wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Chamäleon titrirt.

Betrieb. Der Verseifungsprocess bedarf der Controle, da sowohl bei der sogenannten sauren Verseifung wie bei der Verseifung im Hochdruckapparat (Autoclave) mit wenigen Procenten Kalk leicht grössere oder geringere Mengen Neutralfett der Zersetzung entgehen und die in den Fettsäuren verbleibenden Neutralfette bei späteren Operationen zu Verlusten Anlass geben. Den Autoclaven versieht man, um Proben ziehen zu können, an der Seite mit einem kleinen Hahn. Den Gehalt an Neutralfett kann man ermitteln, indem man, wie Hausamann[1]) vorgeschlagen hat, die in der verseiften Masse enthaltenen Fettsäuren durch Titration bestimmt. Hat man eine alkoholische Lösung von Fettsäuren und Neutralfett und giesst tropfenweise Alkali hinzu, so wird nur die freie Fettsäure gebunden und das Neutralfett bleibt unverändert; giebt man aber gleich einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so zersetzt sich das Neutralfett und verbindet sich mit dem Alkali. Fügt man also zu der fraglichen Masse eine Alkalilösung von bestimmtem Gehalt bis zur Neutralisation, so misst man hierdurch nur die Fettsäure. Da aber die Fettsäuren der Stearinfabrikation ein Gemenge dreier resp. zweier verschiedener Säuren sind, so wird man, ohne das Verhältniss zwischen diesen Säuren zu kennen, die titrirte Fettsäuremenge nicht in Zahlen ausdrücken können. Man muss deshalb erst das Mischungsverhältniss feststellen, indem man die zu untersuchende Masse einer vollständigen Verseifung unterwirft und dann das Moleculargewicht der Mischung durch Titration bestimmt. Hat man die Masse ein und derselben Autoclavenoperation in verschiedenen Phasen zu untersuchen, so braucht man die Ermittelung des Moleculargewichtes nur einmal vorzunehmen, da das Verhältniss der Fettsäuren unter sich dasselbe bleibt und auch kein Grund vorliegt anzunehmen, dass die Spaltung sich nicht auf alle drei gleichmässig erstrecke.

Erzeugniss. Stearin. Dieses Haupterzeugniss der Stearinfabriken prüft man nach einer der im Früheren angegebenen Schmelzpunktebestimmungsmethoden.

Da das Stearin zuweilen mit Neutralfetten, namentlich Cocosöl, ferner mit Paraffin versetzt wird, so hat man auch auf solche Zusätze seine Aufmerksamkeit zu richten. Doch ist es, wenn dieselben ein gewisses Maass nicht überschreiten, häufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, ob eine Fälschung vorliegt, da Stearin sowohl geringe Mengen Neutralfette wie auch dem Paraffin ähnliche Kohlenwasserstoffe enthalten kann, erstere in Folge unvollkommener Verseifung, letztere wenn es durch saure Verseifung und Destillation gewonnen ist. Das Paraffin

[1]) Seifenfabrikant, 1881, S. 111.

ist durch seine Unverseiflichkeit nachzuweisen; die Neutralfette lassen sich nach der Methode von Hausamann bestimmen. Da im Stearin nur zwei Fettsäuren vorhanden sind, so ergiebt sich aus der Titration auch das Mischungsverhältniss beider. Ein Stearin, welches z. B. ein Moleculargewicht von 274,7 hat, entspricht einem Verhältniss von ungefähr 67 Thln. Stearinsäure und 33 Thln. Palmitinsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Palmitinsäure		Stearinsäure		Mittleres Moleculargewicht	
100	256,0	—	—	256,0	
90	230,4	10	28,4	258,8	
80	204,8	20	56,8	261,6	
70	179,2	30	85,2	264,4	Differenz 2,8
60	153,6	40	113,6	267,2	
50	128,0	50	142,0	270,0	
40	102,4	60	170,4	272,8	
30	76,8	70	198,8	275,6	
20	51,2	80	247,2	278,4	
10	25,6	90	255,6	281,2	
—	—	100	284,0	284,0	

Oleïn (Oelsäure). Im Handel unterscheidet man saponificirtes und destillirtes Oleïn; letzteres steht niedriger im Preise. Zur Untersuchung dieser beiden Sorten wird empfohlen, eine Probe mit salpetriger Säure zu behandeln; die saponificirte Oelsäure soll in Folge der Bildung von Elaïdinsäure fest werden, die destillirte nicht. Doch ist hierbei zu bemerken, dass gegenwärtig die Unterscheidung destillirtes und saponificirtes Oleïn jede Bedeutung verloren hat, da ein grosser Theil des im Handel vorkommenden sogenannten saponificirten Oleïns destillirtes ist, welches sich auch in nichts von dem aus der Kalkverseifung hervorgegangenen unterscheidet. Dass das destillirte Oleïn in Misscredit gekommen ist, hat seinen Grund darin, dass früher, als man die Fette bei der Verseifung längere Zeit mit grösseren Mengen concentrirter Schwefelsäure behandelte, sich im Destillat stets grössere Mengen unverseifbarer Verbindungen fanden. Auch heute noch kommen im Handel destillirte Oleïne vor, die grössere Mengen unverseifbarer Verbindungen enthalten. Solche Oleïne sind natürlich für die Seifenfabrikation von geringem Werth und nur sie werden gewöhnlich als destillirte bezeichnet. Das beste Mittel zur Prüfung des Oleïns besteht darin, dass man dasselbe auf einen Gehalt an nicht verseifbaren Verbindungen untersucht. Dies wird ebenso ausgeführt, wie es bei der Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Mineralöl geschildert ist.

Glycerin. Dasselbe wird von den Stearinfabriken in einer Concentration von 24 bis 30° B. und mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt

in den Handel gebracht. Es ist zu untersuchen auf Kalk, Schwefelsäure, Chlor und auf seine leichtere oder schwerere Entfärbbarkeit durch Knochenkohle.

4) Glycerin.

Uebersicht. Die Glycerinraffinerie wird entweder durch Behandlung des Glycerins mit Knochenkohle ausgeführt (raffinirtes Glycerin) oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (destillirtes Glycerin). Ausser farblosem destillirten und raffinirten Glycerin kommen im Handel auch halbraffinirte Sorten vor, die meist dadurch hergestellt werden, dass man das Glycerin nur kurze Zeit mit Knochenkohle in Berührung lässt, zuweilen aber auch dadurch, dass man den Farbstoff zum Theil mit essigsaurem Blei niederschlägt. — Wie die Untersuchung des Rohstoffs zu erfolgen hat, ist bereits oben behandelt.

Erzeugniss. Das gereinigte Glycerin ist zu prüfen auf einen Gehalt an Kalk, Schwefelsäure und Chlor, sowie auf Geruch und Geschmack. Raffinirtes Glycerin enthält stets wenigstens Spuren von den angegebenen fremden Stoffen; dagegen darf destillirtes, chemisch reines Glycerin weder auf Zusatz von Ammoniak und Ammonoxalat noch von Salpetersäure und Silbernitrat eine Trübung geben; auch darf es in der flachen Hand gerieben nicht riechen und bei Zusatz von Silbernitrat sich nicht färben.

Man findet vielfach angegeben, dass Glycerin häufig mit Zucker versetzt werde; dem Referenten ist in seiner langjährigen Praxis eine solche Fälschung nicht vorgekommen, und müssen wir bezweifeln, dass bei heutigen Glycerinpreisen solche überhaupt stattfinden. Nachzuweisen wäre ein Gehalt an Zucker einmal durch die optische Probe, dann auch durch Schütteln mit Chloroform, in welchem Rohr- und Traubenzucker unlöslich sind und sich krystallinisch am Boden ausscheiden, während nach Wittstein's Beobachtung das Glycerin zuerst in Chloroform sich vertheilt, dann über demselben schwimmt.

Die halbraffinirten Glycerine sind auf einen Gehalt an Blei zu prüfen.

5) Seife.

Uebersicht. Rohstoff. (Fette, Oelsäure, Harz und Alkalien.) Die Prüfung der Alkalien erfolgt in den grösseren Seifenfabriken jetzt gewöhnlich auf alkalimetrischem Wege; diejenige der Fette ist nach den S. 354 ff. angegebenen Methoden auszuführen.

Betrieb. Das Zwischenproduct der Seifenfabrikation, die Laugen werden gewöhnlich nur mit der Senkwage gemessen; häufig ist es aber von Wichtigkeit das Verhältniss vom kaustischen Alkali zum kohlensauren zu bestimmen. Man ermittelt dies, indem man zuerst durch Titration den Gesammtalkaligehalt feststellt und dann nach Abscheidung des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum mit der abfiltrirten Flüssigkeit eine nochmalige Titration vornimmt. — Das Seifesieden selbst wird nirgends durch chemische Reactionen controlirt; die Controle erfolgt vielmehr durch Proben, die ganz auf empirischen Grundsätzen beruhen.

Das Abfallproduct der Seifensiedereien, die Unterlauge von den Kernseifen, wird neuerdings mit zur Glyceringewinnung benutzt. Eine Bestimmung des Glyceringehaltes dieser Laugen ist deshalb häufig nothwendig. H. Flemming verfährt dabei in folgender Weise[1]): Zuerst wird das specifische Gewicht der Lauge bestimmt, dann mittelst einer Pipette 25 ccm abgemessen und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Hierdurch wird freies Alkali abgestumpft und die etwa gelöste Seife zersetzt. Nunmehr wird eine kleine Menge Kalkmilch zugegeben, um aus den etwa frei gewordenen Fettsäuren unlösliche Kalkseifen zu bilden und dann auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Es resultirt eine ziemlich harte Masse, die nun mit abs. Alkohol, der etwa 33 Vol.-Proc. Aether enthält, extrahirt wird. Die Extraction wird so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Filtrates mit Kupfervitriol und kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge nicht mehr eine dunkelblaue Färbung sondern einen hellblauen Niederschlag geben. Diese Reaction lässt erkennen, dass der alkoholische Extract kein Glycerin mehr enthält. Man dampft denselben nun auf dem Wasserbade ein, bringt die Substanz, nachdem sie eine syrupartige Consistenz erlangt hat, noch einige Zeit bei 115° C. in den Trockenschrank und wägt alsdann. Ein constantes Gewicht ist nicht zu erreichen, weil sich fortwährend etwas Glycerin verflüchtigt; man muss sich darauf beschränken, das Trocknen zu unterbrechen, wenn kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar ist und die Flüssigkeit beim Schwenken des Gefässes nicht mehr aufschäumt. Der alkoholische Glycerinextract hat leider die Eigenschaft, Kochsalz in erheblichen Mengen zu lösen, und deshalb ist es unerlässlich, den Aschengehalt des aus dem Trockenschranke kommenden Productes zu bestimmen, welcher durchschnittlich 10 Proc. vom Gesammtgewichte beträgt und selbstredend in Abzug zu bringen ist. Dass eine solche Methode nur als eine höchst unvollkommene bezeichnet werden kann, liegt auf der Hand, auch ist es klar, dass die Fehlerquellen um so mehr ins Gewicht fallen müssen, je ärmer die zu untersuchende Lauge an Glycerin ist; bei hochgradigen Producten indess liefert sie für den Fabrikbetrieb genügend genaue Resultate.

[1]) Seifenfabrikant, 1882, S. 172.

Handelt es sich um eine genaue Bestimmung des Glycerins in der Unterlauge, so verfährt man nach dem S. 375 angegebenen Verfahren von Benedict und Zsigmondy.

Erzeugniss. Seifen. *Uebersicht.* Die Seifen des Handels werden als Kali- oder Schmierseifen und als Natron- oder harte Seifen unterschieden. Letztere sind entweder Kern- oder Leimseifen. Die Leimseifen pflegen wasserhaltiger zu sein als die Kernseifen und vermögen leichter und mehr fremde Beimengungen aufzunehmen. Dem kohlenstoffhaltigen Bestandtheile nach lassen sich zwei Gruppen unterscheiden: Fettseifen und Harzseifen; doch kommen reine Harzseifen niemals vor, da sich in den Seifen des Handels immer nur ein Theil des Fettes durch Harz ersetzen lässt.

Die Seifen werden vielfach verfälscht und sind deshalb, sowie auch weil manche Industriezweige an die zu verwendenden Seifen bestimmte Anforderungen stellen, häufig Gegenstand der Untersuchung. Bei einer solchen kommen in Betracht:

1. Der Wassergehalt, 2. das Verhältniss von Fettsäure zum Alkaligehalt, 3. die Natur des Alkalis und der Fettsäure resp. des Harzes, 4. der Glyceringehalt und 5. die absichtliche Beimengung fremder organischer oder unorganischer Substanzen.

Bestimmung des Wassergehalts. Dabei ist vor allem darauf zu achten, dass man eine richtige Durchschnittsprobe erhält. Man hat zu berücksichtigen, dass der Wassergehalt der äusseren Theile niedriger ist als der der inneren. Man hat deshalb von den harten Seifenstücken dünne Querschnitte und bei den Schmierseifen Proben aus der Mitte des Fasses zu nehmen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird dann die harte Seife fein geschabt und bei einer Temperatur von 110° C. getrocknet. Hierbei ist zu bemerken, dass die Seife die letzten Wassertheile nur schwierig abgiebt und sehr schnell wieder Feuchtigkeit anzieht. Es ist deshalb empfohlen worden, die Seife in heissem absoluten Alkohol zu lösen, mit einer abgewogenen Menge ausgeglühten Sand zu mischen, den Alkohol im Wasserbade zu verdunsten und schliesslich die Seife bei 100 bis 105° C. zu trocknen.

Es ist auch vorgeschlagen, die Seife auszusalzen. Man trägt die abgewogene Probe in eine gesättigte Kochsalzlösung ein und erhitzt zum Sieden. Die Seife ballt sich dann zu einer festen, wasserarmen Masse zusammen, die nach dem völligen Austrocknen gewogen werden kann. Der Gewichtsverlust ergiebt den ursprünglichen Gehalt an Feuchtigkeit sowie an fast allen Beimengungen. Diese Methode kann jedoch nicht auf Genauigkeit Anspruch machen, da das Verhalten der Seifen aus den verschiedenen Fetten gegen Salzlösung ein sehr verschiedenes ist.

Bestimmung des Fettsäuregehalts[1]). Man entnimmt 6 bis 10 g Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit vorhanden, theils von dem mehr ausgetrockneten Rande, um dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt näher zu kommen, übergiesst sie in einer Porcellanschale mit ihrem 20- bis 30fachen Gewicht zwölffach verdünnter Schwefelsäure und erwärmt sie so lange, bis das klare Fett obenauf schwimmt. Das Fett von Oelseifen scheidet sich rascher aus als das von Talgseifen; ersteres ist sehr schwierig ohne Verlust von der darunter befindlichen Flüssigkeit zu trennen, da es nicht vollkommen erstarrt. Man hilft sich durch Zusatz von etwa 6 bis 10 g einer genau abgewogenen Menge von gut getrockneten, weissen Wachses oder von Stearinsäure, welche mit dem Fett zusammengeschmolzen werden. Die Masse stellt dann eine zusammenhängende, nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die mittelst eines Spatels sich von der Flüssigkeit und der Wand der Schale leicht abheben lässt. Man legt den Kuchen auf ein Filter und wäscht ihn mit destillirtem Wasser so lange ab, als dieses noch Schwefelsäure aufnimmt, d. h. die Reaction mit Baryumchlorid zeigt. Das Trocknen des Fettkuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise, unter einer Luftpumpe), bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Vom Gesammtgewicht des Kuchens wird zunächst das des zugesetzten Wachses oder der Stearinsäure abgezogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure oder Fettsäuren, falls man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar. Die Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wassergehalt, der zu vorliegendem Zwecke genau genug zu 3,25 Proc. angenommen werden kann. Von dem gefundenen Gewicht werden daher 3,25 Proc. in Abzug gebracht, den Rest führt man als Fettsäure in der Analyse an. (Bei vielen Seifenanalysen geschieht dies nicht, sondern man stellt das Fett als Hydrat in die Analyse, ein Umstand, auf den bei Beurtheilung der Resultate zu achten ist.)

Die Frage, aus welchen Fetten eine Seife hergestellt ist, ist meist schwer, häufig gar nicht zu bestimmen, und zwar deshalb, weil die Seifen gewöhnlich nicht aus einem Fette allein, sondern sehr oft aus Mischungen verschiedener Fette gesotten sind. Anhaltspunkte geben die Bestimmung des Schmelzpunktes, des Verseifungswerthes und der Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren. Durch Bestimmung des Verseifungswerthes lässt sich z. B. ermitteln, ob zu einer Seife grössere Mengen Palmkernöl oder Cocosöl verwandt sind.

Gehalt an (unverseiftem) Fett. Dieses lässt sich bestimmen, indem man die bei 100° C. gut getrocknete Seife (Schmierseife wird zuvor mit Sand gemischt) mit Petroläther von 0,68 spec. Gew. extrahirt; der beim Verdampfen des Extractionsmittels verbleibende Rückstand stellt

[1]) Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen. 4. Aufl. S. 671.

das unverseifte Fett dar. Die Angabe, dass freies Fett durch den Griff angezeigt werde, indem die Seife sich fettig anfühle, ist nicht zutreffend, da z. B. neutrale Kernseifen, zu denen Baumwollsaatöl mit verwandt wurde, diesen „fettigen Griff" ebenfalls besitzen.

Bestimmung des Harzgehaltes. Ob eine Seife Harz enthält, ist meistens schon am Geruch derselben zu erkennen, wenn auch nicht immer an dem trockenen Seifenstück, so doch beim Waschen mit demselben; schwerer ist es, den Harzgehalt quantitativ zu bestimmen. Von den verschiedenen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden ist die geeignetste die von Gladding empfohlene und von A. Grittner und J. Szilasi[1]) verbesserte, welche sich auf die verschiedene Löslichkeit der Silberverbindungen der Fettsäuren und Oelsäuren einerseits und des Harzes andererseits in Aether gründet. Wenn man nämlich eine harzhaltige Seife in circa 80 procentigem Alkohol löst, die Lösung, falls sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Calcium versetzt, so scheidet sich, wie bekannt, stearinsaures, palmitinsaures und ölsaures Calcium aus. Stearinsäure und Palmitinsäure werden hierdurch gänzlich gefällt, während ein Theil des ölsauren Calciums und die Gesammtmenge des Harzes in der Lösung bleiben. Wenn man jetzt das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt und hinlänglich verdünnt, so scheiden sich Oelsäure und Harz als Silbersalz aus. Die Trennung des Harzes von der Oelsäure geschieht jetzt durch Aether, welcher das harzsaure Silber mit Leichtigkeit, von dem ölsauren Salze aber nur sehr wenig löst. Das Silbersalz des Colophoniums ist weiss, in Wasser unlöslich, in einigermaassen starkem Alkohol leicht löslich. In Aether löst es sich sehr leicht. Das ölsaure Silber wird vom Aether schwer aufgenommen, und zwar lösen 100 ccm Aether eine Quantität ölsaures Silber auf, welche 16 mg Oelsäure entspricht.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes verfährt man nun folgendermaassen: Man wägt 1 bis 2 g von der Seife ab und löst sie unter Erwärmen in ca. 80 procentigem Alkohol (5 Vol. rect. Alkohol und 1 Vol. Wasser) auf. Wenn die Lösung sauer ist, so wird mit Ammoniak neutralisirt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit einer 10 procentigen alkoholischen Lösung von salpetersaurem Calcium im Ueberschuss, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat geht zunächst trübe durchs Filter, weshalb die zuerst übergehende Flüssigkeit wieder aufs Filter gebracht wird. Nachdem der Niederschlag einige Male mit 80 procentigem Alkohol gewaschen wurde, wird er in einem geräumigen Kolben mit Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Nach einigem Schütteln sammelt sich der Niederschlag, wenn genug Silberlösung zugesetzt war, an der Oberfläche der Flüssigkeit, und die Lösung ist ziemlich klar. Es wird filtrirt und der Niederschlag mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure

[1]) Chemiker Zeitung, 1886, S. 325.

keinen Niederschlag mehr giebt. Letzterer wird nun bei 70 bis 80° C. getrocknet und mit Aether in denselben Kolben, in welchem der Silberniederschlag war, und welcher mittlerweile ausgetrocknet wurde, hineingespült. (In dem Kolben bleibt nämlich immer ein wenig Niederschlag zurück, welcher sich schwer entfernen lässt.)

Nach einiger Zeit wird die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter in einen graduirten 100 ccm-Cylinder filtrirt und der zurückbleibende Niederschlag mit Aether so lange gewaschen, bis das Filtrat ca. 90 ccm ausmacht. Der zuletzt abfliessende Aether muss farblos sein; sollten 90 ccm Aether nicht genügen, so kann man einen grösseren graduirten Cylinder, von etwa 250 ccm Inhalt, anwenden. Nun versetzt man die Lösung mit 10 ccm verdünnter Salzsäure und schüttelt tüchtig und lange. Die Salzsäure zersetzt das Silbersalz des Harzes: es setzt sich AgCl ab, und das frei werdende Harz wird vom Aether aufgenommen. Man füllt den Cylinder mit Salzsäure oder Aether bis zur Marke und schüttelt nochmals. Wenn gut gearbeitet wurde, so setzt sich der Niederschlag rasch ab und die Aetherlösung ist ganz rein und durchsichtig. Man liest jetzt das Volum der Aetherlösung ab und pipettirt von der reinen Lösung 50 bis 60 ccm, destillirt den Aether ab, trocknet bei 100° C., lässt erkalten und wägt das Harz. Durch eine einfache Rechnung erhält man jetzt die Menge des Harzes, welches in dem gesammten Aethervolum gelöst ist, bringt für je 10 ccm Aether 1,6 mg Oelsäure in Abzug und erhält so die Menge des Harzes, welches in der Seife war.

Bestimmung des Alkali. Das Alkalimetall der Seife ist Kalium oder Natrium oder ein Gemenge beider.

Um die Art des Alkali zu bestimmen, scheidet man aus einer Seifenlösung die Fettsäuren ab und prüft dann mit alkoholischer Platinchloridlösung und mittelst der Flamme.

Handelt es sich um die Mengenbestimmung der Alkalien, und ist nur eins derselben vorhanden, so geschieht dies auf alkalimetrischem Wege. Man zerlegt die Seife durch überschüssig zugesetzte Normalsäure, lässt die Fettsäuren sich abscheiden und bestimmt dann durch Zurücktitriren mit kaustischem Alkali die Menge der überschüssig zugesetzten Säure; die Differenz giebt die zur Neutralisation des Natriums der Seife verwendete Säure und daraus die Menge der Säure selbst. — Sollte die Zerlegung durch die Säure nicht leicht genug von Statten gehen, so setzt man etwas Weingeist zu, wodurch sich die Seife löst und leichter zerlegbar wird. Erwärmen oder gar Kochen ist zu unterlassen.

O. Meister giebt bei der alkalimetrischen Bestimmung der Seife dem Eosin als Indicator vor dem Lackmus den Vorzug. Durch ein paar Tropfen der verdünnten Eosinflüssigkeit färbt sich die Seifenlösung schön roth; durch den Einfluss freier Säure klärt sie sich und zwar ist die Entfärbung eine momentane, wodurch die Erkennung eine viel schärfere ist, als bei der allmäligen Veränderung der Lackmustinctur.

Sind Kali und Natron vorhanden, und ist die Menge beider Alkalien zu bestimmen, so bestimmt man in einer Probe das Gesammtalkali alkalimetrisch; eine zweite Probe zerlegt man mit Salzsäure und bestimmt in der Lösung mit Platinchlorid das Kali. Aus dem gefundenen Kali und dem Gesammtalkali berechnet man noch das Natron.

Zur Bestimmung der Alkalien kann unter Umständen auch folgender Weg eingeschlagen werden: Man bringt die abgewogene Seife in kleinen Portionen in einen Platintiegel, verbrennt das Organische mit der Vorsicht, dass nichts übersteige, und behandelt die Asche, die aus dem Tiegel ausgespült worden, nach den Vorschriften der Alkalimetrie.

Freies Alkali, d. h. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Salz, das nicht an die Fettsäuren durch den Verseifungsprocess gebunden wurde, lässt sich auf folgendem Wege nachweisen. Eine abgewogene Menge Seife wird mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht. Die Lösung braucht nicht ganz klar zu sein, doch dürfen keine Seifeklümpchen in ihr bemerkt werden. In diese trägt man in kleinen Portionen festes Kochsalz ein; hierdurch gerinnt die Seife und scheidet sich ab, während das unverbunden gewesene Alkali in der Kochsalzlösung bleibt. Der Zusatz von Kochsalz wird so lange fortgesetzt, bis die letzten Portionen sich nicht mehr lösen. Die Kochsalzlösung wird in ein Becherglas gebracht, die Waschwasser vom Abspülen der Seife mit gesättigter Kochsalzlösung werden hinzugefügt, worauf man alkalimetrisch bestimmt, wie viel Alkali vorhanden ist, nachdem man mit Curcumapapier oder geröthetem Lackmuspapier sich von der Gegenwart des Alkali überzeugt hat.

Bestimmung des Glycerins. Man verfährt hierbei gewöhnlich so, dass man 20 bis 30 g Seife in heissem Wasser löst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zersetzt, erkalten lässt und dann die Fettsäuren abhebt. Hierauf wird die Flüssigkeit durch Soda neutralisirt und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, in welchem das Natronsulfat unlöslich ist. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren verdunstet, der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt und die filtrirte Lösung dann abermals im Wasserbade verdunstet. Das Verfahren ist ungenau, da sich das Glycerin etwas mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt. Bei Seifen, die einen Zuckergehalt nicht fürchten lassen, lässt sich eine genaue Glycerinbestimmung nach der S. 375 angegebenen Methode mit Permanganat ausführen. Anders bei zuckerhaltigen Seifen (zu den Transparentseifen wird jetzt vielfach Zuckerlösung verwandt); bei diesen dürfte eine genaue Glycerinbestimmung kaum möglich sein.

Prüfung auf fremde Beimengungen. Beigemengte pulverige Substanzen, wie Kieselsäure, Kreide, Thon, Stärkemehl etc., bleiben ungelöst zurück, wenn man die zu untersuchende Seife mit starkem Weingeist behandelt. Durch Kochen des Rückstandes mit

Wasser wird Stärkemehl in eine dickliche Lösung (Kleister) gebracht und durch einen Tropfen Jodtinctur erkannt; den aus mineralischen Stoffen bestehenden Rückstand untersucht man auf gewöhnliche Weise. Gelatinöse Massen, wie Thonerdehydrat, gallertförmige Kieselsäure, thierische Gallerte u. s. w., bleiben ebenfalls im heissen Weingeist ungelöst zurück. Nach dem Abgiessen der Seifenlösung und nochmaligem Behandeln des gallertartigen Rückstandes mit Weingeist lässt sich die Leimsubstanz mit heissem Wasser ausziehen. Die heisse, wässerige Lösung desselben wird gelatinös oder doch dicklicher beim Erkalten. Sie trübt sich durch Zusatz von Galläpfelaufguss und hinterlässt beim Abdampfen einen Rückstand, der unter Ausstossen eines thierisch-brenzlichen Geruches verbrennt.

Kieselsäure und Thonerde in Gallertform lösen sich in starker Salzsäure. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockne bei 100° C. scheidet sich die Kieselsäure unlöslich aus, während durch Uebergiessen mit destillirtem Wasser Aluminiumchlorid in Lösung geht, in welcher die Thonerde nachgewiesen werden kann.

Ein Gehalt der Seifen an Wasserglas wird dadurch gefunden, dass man die wässerige Lösung derselben mit einer Säure zersetzt. Die Kieselgallerte scheidet sich am Boden der Flüssigkeit ab, während die Fettsäure obenauf schwimmt. Man sammelt die abgeschiedene Gallerte auf einem Filter, wäscht sie aus, trocknet, erhitzt und wägt sie. Aus der so gefundenen Menge Kieselsäure berechnet man das kieselsaure Alkali. — Seife, welcher Wasserglaslösung beigemischt ist, wird sich in Weingeist nicht ganz lösen lassen, da dieser dem Wasserglas viel Alkali entzieht und die Kieselgallerte grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Neuerdings findet man öfter mineralölhaltige Seifen im Handel, theils weil die angewandten Fette mineralölhaltig waren, theils auch in Folge absichtlicher Zusätze von schweren Mineralölen zu Seifen. Ein Mineralölgehalt ist durch Extraction der getrockneten Seife mit Petroläther leicht nachzuweisen.

6) Fetthaltige Schmiermittel.

Die Schmiermittel sind, wie bereits S. 310 bei den Mineralschmierölen ausgeführt ist, hauptsächlich auf Reibungswiderstand, Beständigkeit, Viscosität und Neutralität zu prüfen. Bezüglich der Methoden, welche bei den drei zuerst genannten Untersuchungen in Anwendung kommen, sei auf S. 320 verwiesen.

Prüfung auf Neutralität. Diese ist besonders dann erforderlich, wenn für Metalle Fette benutzt werden. Es ist darauf zu achten, dass letztere keine freien Fettsäuren enthalten.

Eine sehr einfache Methode rührt von Wiederhold[1]) her. Wird Kupferoxydul oder die kupferoxydulhaltige Asche der Kupferschmiede in einem weissen Schälchen mit dem zu prüfenden Oele übergossen, so färbt es sich, wenn es säurehaltig ist, grün, und zwar zuerst in der dem Kupferoxydul zunächst liegenden Schicht. Der Eintritt der Reaction wird durch mässiges Erwärmen befördert. Das Verfahren hat nur den einen Uebelstand, dass bei geringem Säuregehalte die Reaction äusserst langsam eintritt.

Allaire[2]) schüttet die Oele mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasser. Scheidet sich das Oel in glänzenden Kügelchen ab, so ist es neutral; trübt es sich dagegen und tritt theilweise Verseifung ein, so enthält es freie Fettsäuren.

Burstyn[3]) hat zuerst versucht, den Säuregehalt in fetten Oelen titrimetrisch zu bestimmen: Ein mit Glasstöpsel verschliessbarer Cylinder, welcher die Marken 100 ccm und 200 ccm trägt, wird bis zur Marke 100 ccm mit dem zu untersuchenden Oele und hierauf bis zur Marke 200 ccm mit 88- bis 90proc. Alkohol gefüllt. Der Cylinder wird geschlossen und der Inhalt kräftig durchgeschüttelt. Nach zwei bis drei Stunden Ruhe scheidet sich der Alkohol, welcher jetzt die freien Säuren und eine geringe Menge des Oeles gelöst enthält, klar über dem Oele ab. Vor der klaren alkoholischen Lösung werden mit einer Pipette 25 ccm abgehoben, mit einigen Tropfen eines alkoholischen Curcumaauszuges versetzt und hierauf mit Normalalkalilauge austitrirt. Der Uebergang von Gelb in Braunroth erfolgt mit grosser Schärfe. Die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilauge mit 4 multiplicirt giebt an, wie viel Cubikcentimeter Normallauge erforderlich sind, um die in 100 ccm des untersuchten Oeles enthaltenen freien Säuren zu neutralisiren. Da man es mit einem variablen Gemisch von freien Säuren zu thun hat, so kann eine Umrechnung auf Gewichtsprocente nicht vorgenommen werden; die gefundene Zahl Cubikcentimeter giebt jedoch an, welcher Gewichtsmenge irgend einer beliebigen Säure die in 100 ccm enthaltenen freien Säuren gleichwerthig sind. Aus diesem Grunde hat Burstyn die Zahl selbst als Ausdruck für den Säuregehalt benutzt und sie als Säuregrade bezeichnet. Das oben beschriebene Verfahren giebt jedoch insofern unrichtige Resultate, als die Oele durch Schütteln mit einem gleichen Volumen Alkohol an denselben nicht ihren ganzen Gehalt an freier Säure abgeben. Merz[4]) mischt deshalb 2,5 ccm des zu prüfenden Oeles mit dem 5- bis 10fachen Volumen Alkohol in einem mit Stopfen versehenen, 50 ccm fassenden Glasfläschchen gut durch und setzt vorsichtig unter ununterbrochenem Schütteln zu dem Gemisch titrirte Natronlauge so lange zu, bis die goldgelbe Farbe des mit Curcumatinctur versetzten

[1]) Dingl. pol. Journ. 217, 314.
[2]) Octave Allaire, Notice sur les huiles neutres raffinées, p. 11.
[3]) Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1877, S. 277.
[4]) Chem. Ztg. 1878, S. 16.

Alkohols in Rothgelb bis Braun übergegangen ist. Die Natronlauge ist so gestellt, dass durch dieselbe 20 ccm Alkohol höchstens mit 6 ccm Wasser verdünnt werden. Durch Behandlung des Oels mit 5 bis 10 Vol. Aetheralkohol an Stelle des reinen Weingeistes wird die Arbeit beschleunigt und das Ergebniss fällt genauer aus.

Statt der von Burstyn und Merz verwandten Curcumatinctur ist es zweckmässiger, Phenolphtaleïn als Indicator zu nehmen; bei dem geringsten Ueberschuss von Alkali tritt dann Röthung ein.

7) Aetherische Oele.

Uebersicht. Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man gewisse Substanzen, die sich durch einen durchdringenden Geruch, brennenden Geschmack und Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur auszeichnen. Sie sind vorzugsweise Product des pflanzlichen Organismus und kommen in den verschiedenen Organen der Pflanzen fertig gebildet vor; sie sind theils flüssig, theils fest, in letzterem Falle aber leicht schmelzbar, und machen im flüssigen Zustande Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Die meisten werden durch Destillation mit Wasser, wenige durch Auspressen gewonnen. Ihr Siedepunkt liegt weit höher als der des Wassers, sie gehen aber, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Dämpfen desselben über. Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht oder sehr wenig löslich, ertheilen demselben aber ihren Geruch und Geschmack; sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen. Frisch dargestellt sind viele ätherische Oele farblos, werden aber bald gelb; einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. Sie zeigen fast alle ein grosses Bestreben, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich zu verharzen. Lichteinfluss befördert diesen Process. Die Conservirung wird sehr unterstützt, wenn man den Oelen 0,5 bis 1 Proc. wasserfreien Weingeist beimischt. Die flüssigen ätherischen Oele erstarren bei niedriger Temperatur ganz oder theilweise. Der erstarrende Theil wird Stearopten, der flüssig bleibende Elaeopten genannt.

Ihrer elementaren Zusammensetzung nach unterscheidet man die ätherischen Oele in sauerstofffreie, Camphene oder Kohlenwasserstoffe, in sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige.

Die meisten ätherischen Oele enthalten einen flüssigen Kohlenwasserstoff, Camphen (Terpen), einen Körper, der sich weder durch besonderen Geschmack oder Geruch kennzeichnet, noch die Eigenthümlichkeit eines ätherischen Oeles bedingt. Bei der directen Destillation eines ätherischen Oeles, z. B. des Citronenöles, geht dieser Kohlenwasserstoff (Citren) zuerst über und kann daher leicht von den, die Eigenthümlichkeit des

Citronenöles bedingenden und bei höherer Temperatur destillirenden Bestandtheilen gesondert werden. Den specifischen Charakter eines Oeles bedingt gewöhnlich der Sauerstoff enthaltende Oelbestandtheil. Die Fabrikanten ätherischer Oele haben daher mehrere, den Zwecken der Parfümerie und der Herstellung von Genussmitteln dienende ätherische Oele von dem werthlosen Terpenbestandtheile zu befreien und sie gleichsam in concentrirter Form zu erhalten gesucht. Carvol ist z. B. das von Carven (Terpen) befreite Kümmelöl. Diese concentrirten Oele sind nicht nur reiner und angenehmer im Geruch und Geschmack, klar und leichter löslich in verdünntem Weingeist, sondern sie vertreten auch ein Mehrfaches des gewöhnlichen ätherischen Oeles. In den Preislisten findet man diese Oele als extrastarke, nicht trübende, patentirte, concentrirte, höchst concentrirte Oele oder Essenzen bezeichnet.

Rohstoff. (Pflanzen und Pflanzentheile.) Eine Prüfung der Rohstoffe pflegt nicht statt zu finden, ausser dass vielleicht eine Probedestillation vorgenommen wird.

Erzeugniss. *Uebersicht.* Die ätherischen Oele werden vielfach verfälscht. Die Verfälschungen bestehen hauptsächlich in Vermischung eines theuren Oeles mit einem billigeren und mit Weingeist, seltener mit Chloroform und mit fetten Oelen. Zu diesen schon lange üblichen Verfälschungsmitteln ist neuerdings noch der oben als Terpen oder Camphen bezeichnete Kohlenwasserstoff gekommen, welcher bei Herstellung der concentrirten Oele abgeschieden wird.

Die Erkennung der Güte eines ätherischen Oels stützt sich in erster Linie auf die physikalischen Eigenschaften desselben, namentlich auf Farbe, Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht variirt zu sehr und ist nicht immer ein ausreichendes Kriterium. Reagentien sind nur bei einigen wenigen Oelen anwendbar.

Geruch und Geschmack sind für jedes ätherische Oel so charakteristisch, dass man in den meisten Fällen damit auskommt. Um auf den Geruch zu prüfen, bringt man einen Tropfen des zu untersuchenden Oeles in die trockene Handfläche und zerreibt ihn anhaltend mit der Fläche der anderen Hand, wodurch der Geruch deutlicher hervortritt. Um den Geschmack zu bestimmen, wird ein Tropfen des Oeles mit 15 bis 20 g destillirtem Wasser kräftig geschüttelt und die Mischung dann durch die Zunge geprüft.

Verfälschungen. Eine Verfälschung mit fettem Oel (Mohnöl, Ricinusöl etc.) lässt sich in folgender Weise erkennen. Man giebt einen Tropfen des Oeles auf Fliesspapier und setzt ihn dann der Wärme des Wasserbades aus. Der Fleck aus reinem ätherischen Oele verschwindet vollständig und ist auch nicht im durchfallenden Lichte wahrnehmbar. Bei Gegenwart von Fettsubstanz scheint oft der Fleck, im auffallenden Lichte betrachtet, verschwunden, nie aber im durchfallenden Lichte.

Eine Verfälschung mit Weingeist, abgesehen von dem die Conservirung mehrerer ätherischer Oele unterstützenden Weingeistgehalte, trifft man häufig, besonders bei theuren Oelen, an. Bei einem mehr als 3 Proc. betragenden Weingeistgehalte genügt es, 1 bis 2 Tropfen des Oeles in Wasser fallen zu lassen. Den Tropfen umzieht bei solchem Weingeistgehalt entweder sofort eine milchige Zone, oder er wird in Berührung mit dem Wasser nach einiger Zeit trübe oder weisslich. Dragendorff's Prüfungsmethode gründet sich darauf, dass die Oele, welche Kohlenwasserstoffe sind, auf Zusatz von Natrium (10 Tropfen des Oeles und ein kleiner Schnitzel Natrium) keine Veränderung erleiden, andere Oele, welche Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Oele enthalten, mit Natrium eine geringe Wasserstoffgasentwickelung veranlassen und sich in den ersten 5 bis 10 Minuten der Reaction wenig auffallend verändern. Ist dagegen das Oel mit Weingeist verfälscht, so tritt nicht nur eine heftige Wasserstoffgasentwickelung ein, sondern es wird auch in kurzer Zeit braun oder dunkelbraun, dickflüssig oder starr.

Eine weitere Prüfungsmethode ist die Hager'sche Tanninprobe. In ein Reagensglas giebt man 5 bis 10 Tropfen des Oeles, dazu ein ungefähr erbsengrosses Stückchen trockenes Tannin, schüttelt so weit, dass es vom Oel benetzt wird, und stellt dann bei Seite (bei einer Temperatur von 15 bis 20°). Das Tannin ist in den meisten ätherischen Oelen nicht löslich und schwimmt in diesen, wenn sie unverfälscht sind, tagelang an der Oberfläche, ohne sich zu verändern. Enthält das Oel Weingeist, so zieht die Gerbsäure denselben, je nach Verhältnis der Weingeistmenge, in 3 bis 48 Stunden an, bildet damit eine mehr oder weniger durchsichtige, klebrige, zähe oder schmierige, einem weichen Harze ähnliche Masse, welche sich zu Boden senkt und sich daselbst oder auch an die Seitenwandung des Cylinders fest ansetzt, so dass sie sich beim Schütteln nicht fortbewegen lässt. Mit einer Stricknadel kann man diese Masse auf ihre Consistenz untersuchen. Enthält das Oel Spuren von Feuchtigkeit, so beeinträchtigt diese die Probe nicht und nur bei einigen wenigen Oelen setzt sich das Tannin in Form einer hyalinen Substanz ab; prüft man sie mit der Stricknadel, so ist sie nicht zähe oder schmierig, sondern hart und lässt sich auch wohl in kleine Krümel zertheilen. Bei Bittermandelöl, Cassiaöl und einigen wenigen Sorten Nelkenöl, überhaupt bei ätherischen Oelen, welche eine Säure enthalten, ist die Tanninprobe nicht statthaft. Die beiden ersteren Oele lösen sogar Gerbsäure auf und, sind sie weingeisthaltig, sogar in grosser Menge. Jene drei genannten Oele lassen sich jedoch auch für die Tanninprobe geeignet machen, wenn man sie mit dem doppelten Volumen Benzin oder Petroleumäther mischt; man muss dann nur 1 bis 2 Tage stehen lassen. Enthalten im Uebrigen die Oele viel Weingeist, so lösen sie die Gerbsäure auf. Gepulvertes Tannin anzuwenden ist nicht räthlich, denn dieses setzt sich meist in dünner Schicht zu Boden und seine Veränderung fällt weniger in die Augen. Würde man aus praktischen

Gründen in einem ätherischen Oele einen Gehalt von 0,5 Proc. wasserfreiem Weingeist zulässig erklären, so wäre die Tanninprobe dahin zu modificiren, dass man 10 Tropfen des Oeles mit einer zwei Erbsen grossen Menge Tannin mischte und eine Stunde bei Seite stellte. In dieser Zeit würde der erwähnte Weingeistgehalt zu keinem Resultate führen.

Eine Verfälschung mit Chloroform lässt sich, wenn sie mässig ist, durch Geruch und Geschmack nicht immer bestimmt erkennen. In allen Fällen wird Chloroform das specifische Gewicht des Oeles bedeutend erhöhen. Man giebt in ein Reagensglas 15 Tropfen des fraglichen Oeles, 45 bis 90 Tropfen Weingeist und 30 bis 40 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Nachdem gut umgeschüttelt ist, giebt man 2 bis 3 Zinkblechschnitzel dazu und wärmt an, bis die Wasserstoffentwickelung lebhaft vor sich geht. Nach nochmaligem Durchschütteln stellt man bei Seite und wärmt mehrmals an, wenn die Gasentwickelung schwächer wird. Dieses Anwärmen bei gleichzeitigem gelinden Schütteln der Flüssigkeit wird einige Male wiederholt. Nach Verlauf von 20 bis 25 Minuten versetzt man die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kaltem, destillirtem Wasser, schüttelt kräftig durch einander und filtrirt durch ein mit Wasser angefeuchtetes Papierfilter. Das Filtrat macht man mit Salpetersäure stark sauer und versetzt mit Silbernitratlösung. War Chloroform zugegen, so erscheint eine Trübung oder ein Niederschlag von Silberchlorid.

Eine Verfälschung mit Benzol würde sich nur in den Oelen, welche schwerer als Wasser sind, leicht verrathen. Seine Abscheidung geschieht durch Destillation aus einem Glaskölbchen im Wasserbade. Das Destillat wird in einem Reagensglase mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,500 spec. Gew. gelinde erwärmt. Eine zu heftig erfolgende Reaction wird durch Kühlung in kaltem Wasser gemässigt, eine träge Einwirkung durch gelindes Anwärmen (Eintauchen in warmes Wasser) lebendig gemacht. Hat die Mischung eine gelbe Farbe, so verdünnt man sie mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, vermischt die decantirte Aetherlösung mit Weingeist und Salzsäure, giebt etwas Zink dazu und stellt an einen lauwarmen Ort, um das gebildete Nitrobenzol in Anilin überzuführen. Nach geschehener Wasserstoffentwickelung neutralisirt man mit Kalilauge, schüttelt um, nimmt die Aetherschicht ab, lässt diese freiwillig verdunsten und bringt zu dem Rückstande einige Tropfen Chlorkalklösung. War Benzol vorhanden, so tritt eine blauviolette Farbenreaction ein.

Die Verfälschungen mit Weingeist, Chloroform, Benzol werden quantitativ bestimmt[1]), wenn man eine gewogene Menge des Oeles in einen Glaskolben giebt, so dass dieser zu etwa $^4/_5$ seines Rauminhaltes angefüllt ist, und nach dem Aufsetzen eines winkelig gebogenen Glasrohres, dem ein Cylinderglas als Vorlage angefügt wird, im Wasserbade erhitzt. Wenn der Abstand vom Niveau des Oeles bis zum Winkel des

[1]) Hager, Handb. d. pharm. Praxis, Ergzbd., Berlin 1883, S. 789.

Glasrohres, in welchem dieses sich abwärts neigt, z. B. 12 cm beträgt, und der Kolbenhals bis hinauf zu seinem Winkel in einer Höhe von 7 cm ausserhalb der directen Einwirkung der Wärme des Wasserbades ist, so destilliren nur jene Verfälschungen ab, nichts aber von dem ätherischen Oele, dessen Dampf innerhalb jener Höhe von 7 cm eine Verdichtung erleidet und in das Oel zurückfliesst. Das Destillat wird gewogen und auf sein Herkommen untersucht. Zunächst giebt man 1 ccm zu 2 bis 3 ccm einer Lösung von Kaliumacetat vom specif. Gew. 1,197 und schüttelt mässig. Erfolgt klare Mischung, so liegt nur Weingeist vor; erfolgt eine solche nicht, sinkt die destillirte Flüssigkeit unter und sammelt sich am Boden des Probircylinders, so liegt wahrscheinlich Chloroform vor; bleibt sie aber auf der Lösung des Acetats schwimmend, so kann Benzol vorliegen. Etwa 2 bis 3 ccm des Destillats giebt man zunächst in einen Reagircylinder und dazu ein erbsengrosses Stück Natriummetall. Erfolgt ein starkes Schäumen, eine Gasentwickelung, so liegt jedenfalls Weingeist vor, vielleicht neben Chloroform und Benzol, gegen welche sich Natrium indifferent verhält; aber die Lösung des Natriums würde bei Gegenwart von Benzol farblos, bei Gegenwart von Chloroform gelblich und trübe sein. Im Falle Natrium keine Reaction bewirkt, Weingeist also nicht zugegen ist, giebt man ein gleiches Volumen (2 bis 3 ccm) wasserfreien Weingeist hinzu und lässt unter mässigem Schütteln die Auflösung des Natriums und die Gasentwickelung vor sich gehen, wobei Benzol eine fast farblose, trübe und Chloroform eine gelbliche, milchig trübe Flüssigkeit darstellt. Nun verdünnt man die Flüssigkeit mit einem gleichen bis doppelten Volumen Wasser, schüttelt um und überlässt die Mischung der Ruhe. Bei Benzol sammelt sich eine farblose, trübe Schicht, während bei Chloroform sich eine solche gelbliche Schicht am Boden der Flüssigkeit ansammelt. In letzterem Falle giebt bei Gegenwart von Chloroform das wässerige Filtrat mit einer Lösung von Bleiacetat eine weisse Fällung (Bleichlorid und Bleihydroxyd). Hat man den Verfälschungsstoff erkannt, so wird auch das specifische Gewicht sowohl des Oeles als auch des Destillates daraus weiteren Aufschluss geben.

Verfälschungen mit Terpenen oder terpenartigen Flüssigkeiten, wie sie bei Darstellung der concentrirten oder Patentöle gewonnen werden, sind schwer zu erkennen und allenfalls durch das geringere specifische Gewicht nachzuweisen, denn die Terpene sind meistens specifisch leichter und haben Gewichte zwischen 0,840 und 0,870.

Von Chevallier und Baudrimont wird eine Verfälschung der ätherischen Oele mit weingeistiger Seifenlösung angegeben. In Deutschland ist eine solche Verfälschung bisher nicht constatirt worden, und sie scheint uns daher sehr fraglich. Ein in dieser Weise verfälschtes Oel giebt, mit gleichem Volumen fetten Oeles oder Schwefelkohlenstoffs oder Petrolbenzins geschüttelt, statt einer klaren eine trübe milchige Mischung. Behufs Wägung wird ein Tropfen des ätherischen Oels mit

zwei Tropfen Paraffin und zwei Tropfen Wasser in einem tarirten Glaskolben mit Rückflussrohr bis zum Schmelzen des Paraffins erwärmt, eine Viertelstunde mässig geschüttelt, die noch warme Flasche dicht verkorkt und bei schwerem Oele aufrecht stehend, bei leichtem Oele auf den Kopf gestellt an einen Ort von etwa 35° zum Absetzen, dann an einen kalten Ort gestellt, die wässerige Flüssigkeit abgegossen, im Wasserbade zur Abscheidung des Weingeistes der Destillation unterworfen und der Destillationsrückstand eingedampft und eingetrocknet. Dass die paraffinige Masse mit Wasser umzuschmelzen und dieses Wasser der seifenhaltigen Flüssigkeit vor der Destillation zuzusetzen ist, darf nicht vergessen werden.

Die Verfälschungen mit flüchtigen Oelen geringerer Qualität sind sehr schwer zu entdecken, wenn man nicht durch Geruch oder Geschmack darauf geführt werden kann. Es sind zur Nachweisung einer solchen Verfälschung verschiedene Methoden vorgeschlagen, von denen die folgenden die wichtigsten sind:

1) *Die Prüfung mit Jod* stützt sich darauf, dass einige Oele mit Jod lebhaft verpuffen, während andere dabei Wärme und Dämpfe entwickeln und wieder andere sich indifferent verhalten. Man giebt bei dieser Probe in ein Uhrglas etwa 0,19 g trockenes Jod und dann 4 bis 6 Tropfen des Oeles darauf. 1. Bei folgenden Oelen findet dann eine lebhafte Reaction (Verpuffung) unter starker Temperaturerhöhung und Ausstossung von Dämpfen statt: Bergamottöl, Citronenöl, Lavendelöl, Muscatnussöl, Pomeranzenschalenöl, Spiköl, Terpentinöl, Wermuthöl; 2. eine Reaction der erwähnten Art erfolgt nicht bei: Bittermandelöl, Copaivaöl, Calmusöl, Nelkenöl, Pfefferminzöl, Rosenöl; 3. geringe Erwärmung und schwache Dämpfe entwickeln: Anisöl, Fenchelöl, Camillenöl, Krauseminzöl, Majoranöl, Rosmarinöl, Sassafrasöl, Thymianöl. — Wenn ein Oel aus der zweiten Reihe mit Jod sich erwärmt und Dämpfe ausstösst, so kann es mit billigen Oelen aus der ersten Reihe verfälscht sein. Dies ist auch der Fall, wenn ein Oel aus der dritten Reihe mit Jod eine lebhafte Reaction giebt und unter starkem Erwärmen Dämpfe ausstösst. Bei Wachholderbeeröl ist die Jodprobe nicht anwendbar. Dieses Oel kann mit Jod eine, aber auch keine Reaction geben, ohne dass eine Verfälschung vorliegt.

2) *Die Hoppe'sche Probe mit Nitroprussidkupfer* ist von Werth, wenn eine starke Verfälschung vorliegt. Man erhitzt in einem Reagensglase pulveriges Nitroprussidkupfer vom Volumen einer Erbse mit etwa 25 Tropfen des Oeles bis zum Sieden, erhält einige Secunden im Sieden und lässt dann absetzen. Terpentinöl und Citronenöl erleiden dabei eine kaum merkliche Veränderung, verhindern auch eine solche, wenn sie anderen Oelen beigemischt sind und das nach dem Kochen sich absetzende Nitroprussidkupfer ist grün oder blaugrün. Mit jenen Oelen nicht verfälschte ätherische Oele werden durch Behandlung mit dem Reagens verschieden dunkelfarbig oder stark gefärbt und das sich absetzende Nitroprussidkupfer ist schwarz, braun oder grau.

3) Bei *Hager's Schwefelsäure-Weingeistprobe* giebt man in ein etwa 1,3 cm weites Reagensglas 5 bis 6 Tropfen des zu prüfenden Oeles und 25 bis 30 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und mischt beide Flüssigkeiten durch Schütteln. Hierbei findet entweder keine, oder eine kaum fühlbare, oder eine starke, oder eine sehr heftige Erhitzung statt, welche sich in einzelnen Fällen bis zur Dampfentwickelung steigert. Die Mischung ist entweder klar oder trübe. Nach dem völligen Erkalten der Mischung (nicht eher) giebt man 8 bis 10 ccm 90procentigen Weingeist dazu und schüttelt, unter Verschluss des Glases mit dem Finger, kräftig um. Die Mischung zeigt nun eine verschiedene Farbe, ist klar oder trübe, und was sich aus dieser Flüssigkeit nach einem Tage abgesetzt hat, ist ebenfalls verschieden gefärbt und in kochendem Weingeist entweder löslich oder nicht löslich. Die Mischung aus Oel, Schwefelsäure und Weingeist ist vollständig klar und durchsichtig bei Bittermandelöl, Fenchelöl, Nelkenöl, Rosenöl; nur die weingeistige Schicht über der Mischung aus Schwefelsäure und Oel ist klar bei Anisöl und Sternanisöl; die Mischung aus Oel, Säure und Weingeist ist unbedeutend trübe oder fast klar bei Baldrianöl, Pfefferminzöl und Quendelöl; die Mischung ist mehr oder weniger milchig trübe bei den meisten übrigen im Handel vorkommenden ätherischen Oelen; eine Erhitzung der Mischung aus Oel und Schwefelsäure findet nicht statt bei den pyrogenen Oelen (Petroleum, Benzin), oder sie ist nur unerheblich, wie bei Pfefferminzöl und Senföl.

4) *Hager's Guajakreaction*[1]) dient zum Nachweis von Terpentinöl in einem ätherischen Oele. Giebt man in ein Reagensglas (*A*) eine kleine Messerspitze frisch zu Pulver zerriebenen Guajakharzes, giesst etwa 1 ccm (25 Tropfen) Spiköl darauf und erwärmt über einer Petroleumlampe bis fast zum Aufkochen, so ist das von der Flamme entfernte Oel nach dem Absetzen des etwa nicht gelösten Harzes von gelber Farbe. Giebt man in ein anderes Reagirglas (*B*) gleichfalls eine Messerspitze Guajakharzpulver, giesst darauf 25 Tropfen Spiköl und 5 Tropfen rectificirtes Terpentinöl und erhitzt bis fast zum Aufkochen, so zeigt das von der Flamme entfernte Oel eine dunkelviolette Farbe. Ebenso wie Spiköl verhalten sich noch verschiedene andere Oele; bei diesen lässt sich daher leicht ein Gehalt an Terpentinöl nachweisen. Andere Oele zeigen dieses Verhalten nicht; man kann sich aber bei denselben dadurch helfen, dass man bei einer Prüfung auf Terpentinöl einige Tropfen eines Oeles der ersten Classe zusetzt.

Die Guajakreaction ist eine Ozonreaction und in Bezug hierauf sind die ätherischen Oele in drei Classen zu sichten:

I. Oele, welche zur Ozonbildung Neigung haben. An der Spitze derselben steht das Terpentinöl, besonders das rectificirte. Eine bedeutend

---

[1]) Hager, Chemische Reactionen zum Nachweise des Terpentinöls in den äther. Oelen etc., Berlin 1885.

geringere Neigung haben Tanacetöl, Rautenöl, einige Minzöle, Wachholderbeeröl, Zittwersamenöl etc.

II. Oele, welche direct, besonders in der Wärme, das Terpentinöl anregen, Ozon zu bilden und Guajakharz violett oder blau zu färben. Solche Oele sind viele Sorten des Citronellöls, Spiköls, Calmusöls, Cedernholzöls etc.

III. Oele, welche sich bei einem Gehalt an Terpentinöl gegen Guajakharz indifferent verhalten. Bei solchen Oelen muss man also, wenn man mit Hülfe der Guajakreaction auf Terpentinöl prüfen will, einige Tropfen eines Oels der zweiten Classe zusetzen.

5) Die Jodadditionsmethode, welche von Hübl zur Untersuchung der fetten Oele in Anwendung gebracht ist, lässt sich auch für die ätherischen Oele benutzen. Man stellt sich nach C. Barenthin [1]) eine Lösung von 50 g Jod und 60 g Quecksilberchlorid in 1 Liter fuselfreiem Alkohol her und lässt 12 Stunden stehen, da sich der Titer zuerst sehr schnell ändert. Aus demselben Grunde ist man auch gezwungen, vor jeder Versuchsreihe den Titer festzustellen. Ferner gebraucht man eine Natriumhyposulfitlösung, ca. 24 g auf 1 Liter Wasser.

Um den Titer der beiden Lösungen zu einander festzustellen, wägt man entweder eine bestimmte Menge durch Sublimation gereinigtes Jod ab, bestimmt den Titer der Natriumhyposulfitlösung etc., oder man bedient sich des Kaliumbichromats. Löst man nämlich 3,8740 Kaliumbichromat in einem Liter Wasser, setzt ca. 20 ccm dieser Lösung zu etwa 10 bis 15 ccm einer 10proc. Jodkaliumlösung und fügt ferner 5 ccm Salzsäure hinzu, so machen 10 ccm Kaliumbichromatlösung genau 0,1 g Jod frei. Hierauf bestimmt man den Titer der Natriumhyposulfit- und dann den der Jodsublimatlösung. Diese Methode ist ihrer Einfachheit wegen entschieden dem immerhin zeitraubenden directen Abwägen des frisch sublimirten Jods vorzuziehen, noch dazu, da die Kaliumbichromatlösung lange Zeit unzersetzt bleibt. Ferner gebraucht man noch eine 10proc. Jodkaliumlösung, sowie frisch bereitete Stärkelösung. Zur Ausführung der Versuche löst man ungefähr 0,1 bis 0,2 g des ätherischen Oeles in 10 ccm Chloroform auf, versetzt mit 25 ccm Jodsublimatlösung und lässt drei bis vier Stunden stehen; sollte schon in kurzer Zeit Entfärbung eintreten, so fügt man noch einige Cubikcentimeter Jodsublimatlösung hinzu. Alsdann versetzt man mit 10 bis 15 ccm obiger Jodkaliumlösung, verdünnt mit 150 ccm Wasser und titrirt mit Natriumhyposulfitlösung, bis die Flüssigkeit ungefähr eine Minute lang farblos bleibt. Der Zusatz der Jodkaliumlösung zur Chloroformlösung muss direct geschehen und nicht nach der Verdünnung mit Wasser. Auch muss die Menge der zuzusetzenden Jodkaliumlösung in einem bestimmten Verhältniss zur angewandten Jodsublimatlösung stehen, ungefähr 15 : 25 ccm. Unterlässt man eine dieser Vorsichtsmaassregeln, so scheidet sich un-

[1]) Arch. d. Pharm. XXIV, S. 848.

lösliches Quecksilberbijodid aus, welches keinen Einfluss auf Natriumhyposulfitlösung ausübt, so dass man ungenaue Resultate erhält. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird auf Jod für 100 Theile berechnet und die so erhaltene Zahl als Jodzahl bezeichnet, deren Höhe für die einzelnen Oele aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	Jodzahl	Verhalten gegen Jod
Ol. Terebinthinae	300	explodirt,
„ Citri	285	„
„ Caryophyll	270	schwach,
„ Carvi	265	„
„ Bergamott	260	explodirt,
„ Juniperi	245	„
„ Eucalypti	235	„
„ Origani	227	Erhitzung,
„ Macidis	215	explodirt,
„ Rosmarini	185	Erhitzung,
„ Thymi	170	„
„ Anisi	164	„
„ Lavandulae	170	explodirt,
„ Calami	155	schwach,
„ Foeniculi	140	„
„ Salviae	105	Erhitzung,
„ Cinnamomi	100	schwach,
„ Valerianae	80	„

Betrachtet man nach obiger Tabelle das Verhalten der Oele zu Jod und die gefundene Jodzahl mit einander, so wird es auffallen, dass Jod mit Lavendelöl zusammengebracht explodirt, obgleich Lavendelöl eine verhältnissmässig niedrige Jodzahl hat, und umgekehrt haben Nelken- und Kümmelöl hohe Jodzahlen, erwärmen sich aber mit Jod nur schwach. Welcher von beiden Kohlenwasserstoffen, der sauerstoffhaltige oder -freie, am meisten Jod aufnimmt, lässt sich leider nicht aus der Tabelle ersehen; denn Terpentinöl besitzt z. B. eine hohe Jodzahl, ebenso das Kümmelöl, während doch letzteres zu 70 Procent aus dem sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff Carvol besteht.

Klar und deutlich geht aber aus der Tabelle hervor, dass die einzelnen ätherischen Oele eine verschiedene, genau zu bestimmende Menge Jod aufzunehmen im Stande sind und dass, wenn diese Menge definitiv festgestellt ist, eine Verfälschung von Lavendelöl oder Rosmarinöl mit Terpentinöl nachgewiesen werden kann.

DRITTE GRUPPE.

METALLE UND METALLSALZE.

INHALT.

Seite

IX. Die Metalle . . . . . 399 — 648

1) Eisen 399
2) Allgemeines über metallurgische Untersuchungen 482
3) Kupfer 484
4) Blei 535
5) Silber 548
6) Gold 572
7) Zink 583
8) Nickel und Kobalt 597
9) Zinn 609
10) Wismuth 615
11) Antimon 621
12) Arsen 628
13) Quecksilber 632
14) Platin 638
15) Uran 644

X. Metallsalze . . . . . 649 — 672

1) Eisensalze 649
2) Aluminiumsalze 651
3) Chromsalze 659
4) Kupfersalze 663
5) Bleisalze 665
6) Silbersalze 667
7) Goldsalze 667
8) Zinksalze 668
9) Mangansalze 669
10) Zinnsalze 669

IX.

Die Metalle.

1) Eisen.

Uebersicht. Die *Rohstoffe* des Eisenhüttenbetriebes bestehen aus den Eisenerzen, neben welchen zur Gewinnung ihres Eisengehaltes nicht selten Kiesabbrände sowie eisenreiche Schlacken des Puddel- und Schweissofenbetriebes verhüttet werden; Manganerzen (Braunstein, Manganit u. a. m.), falls man manganreiche Eisenmanganlegirungen (Ferromangane) darzustellen beabsichtigt; Zuschlägen, meistens Kalkstein, zur Bildung von Schlacken mit entsprechender Schmelztemperatur; endlich Brennstoffen [1]) der verschiedensten Art.

Das *Haupterzeugniss* bildet das Eisen in seinen mannigfachen Arten; zur Ueberwachung des *Betriebes* dient die Untersuchung theils des dargestellten Eisens selbst, theils der erfolgenden Nebenerzeugnisse, insbesondere der Schlacken und der Gase [2]).

Rohstoff (Erze und Zuschläge). Das Probenehmen. Bei einem Haufwerke von Erzen oder Zuschlägen zeigt das einzelne Stück oft erhebliche Abweichungen von der durchschnittlichen Zusammensetzung. Um daher eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, zerkleinert man erst eine grössere Anzahl Stücke. Ist das Erz grobstückig und steht eine Zerkleinerungsmaschine (Pochwerk, Walzwerk, Steinbrecher) zur Verfügung, so lässt man am geeignetsten einige Hektoliter des Erzes auf Nussgrösse zerkleinern. Von dieser zerkleinerten Masse nimmt man mit einer Schaufel ungefähr 1 kg Erz heraus, zerstösst dasselbe in einem grossen, aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl gefertigten

[1]) Da die Untersuchung der Brennstoffe in einem besonderen Abschnitte des Handbuchs der chemisch-technischen Analyse behandelt worden ist, muss diese in Folgendem unberücksichtigt bleiben.

[2]) Auch die Untersuchung der Gase ist in einem besonderen Abschnitte dieses Werkes behandelt.

Mörser zu einem gröblichen Pulver, breitet dasselbe auf einer flachen Tafel kreisförmig aus, nimmt davon den vierten Theil in Form eines Quadranten heraus, zerkleinert dasselbe weiter, nimmt abermals ein Viertel davon u. s. f., bis schliesslich als Durchschnittsprobe ein kleiner Rest (20 bis 30 g) bleibt, welcher durch ein Sieb mit 25 Maschen auf 1 qcm hindurchgeht. Sollte bei diesem Sieben ein kleinerer Antheil nicht durch die Maschen fallen, so wird derselbe weiter zerkleinert und mit dem früher Durchgegangenen sorgfältig gemischt; denn häufig besteht dieser Rest aus Stückchen von anderer Zusammensetzung als das zuerst Durchgegangene. War das Erz schon im feinstückigen Zustande angeliefert, so fällt die Zerkleinerung in der Maschine weg; man nimmt dann an verschiedenen Stellen des Haufens kleine Mengen (mindestens im Ganzen 1 kg, bei weniger feinstückigen Materialien entsprechend mehr) mit der Schaufel heraus und zerkleinert sie in der beschriebenen Weise.

Die gesiebte Probe wird zur vollständigen Austreibung des hygroskopischen Wassers bei 110 bis 120° getrocknet. Bei grossem Feuchtigkeitsgehalte empfiehlt sich schon eine vorläufige Trocknung der rohen Erzprobe auf der Decke eines Ofens oder dergleichen, ehe die Zerkleinerung vorgenommen wird. An der Luft aber nehmen die meisten Erze rasch wieder Feuchtigkeit auf. Für sehr genaue Untersuchungen muss also die getrocknete Erzprobe im Exsiccator aufbewahrt werden. Meistens begnügt man sich jedoch, dieselbe im Zimmer aufzubewahren und mit dem Feuchtigkeitsgehalte zu wägen, den sie hier bei längerem Stehen annimmt; wenn es erforderlich sein sollte, lässt sich dieser Feuchtigkeitsgehalt leicht durch Trocknen bei 110° und Wägen ermitteln.

Für alle Untersuchungen auf nassem Wege, bei denen ein Auflösen des Erzes in Säuren erforderlich ist, muss die in der beschriebenen Weise zerkleinerte und gesiebte Probe noch einer weiteren Zerkleinerung durch Reiben in der Achatschale unterworfen werden, bis sie die Form eines feinen, zwischen den Fingern kaum fühlbaren Pulvers angenommen hat.

Die qualitative Prüfung. Da in den Eisen- und Manganerzen nur eine beschränkte Anzahl jener Körper, welche die Bestandtheile anderer Mineralien und Gesteine bilden, in solchen Mengen auftritt, dass das Verhalten des Erzes bei der Verhüttung oder die Brauchbarkeit des erzeugten Eisens dadurch beeinflusst werden könnte, so lässt sich die qualitative Prüfung der Erze (beziehentlich zu verhüttender Kiesabbrände, Zuschläge u. s. w.) erheblich vereinfachen. Statt den in den Lehrbüchern für qualitative Analyse vorgeschriebenen Gang einer vollständigen Untersuchung zu verfolgen, prüft man durch besondere Methoden der Reihe nach auf die einzelnen Körper, welche überhaupt vorkommen können, und ist dadurch im Stande, in wenigen Stunden sich ein vollständiges Bild von der Zusammensetzung des Erzes (Zuschlages) zu verschaffen. Nothwendig ist eine solche qualitative Prüfung in allen

den Fällen, wo ein noch unbekanntes Erz zur Untersuchung vorliegt, da die Verwendbarkeit desselben auch durch die Anwesenheit kleiner Mengen bestimmter Körper (Arsen, Antimon, Zink, Blei, Schwefel u. a. m.) oft nicht unerheblich beeinflusst wird.

Zur gemeinschaftlichen Prüfung auf Kieselsäure, Phosphorsäure, Kupfer, Antimon, Blei, Zink, Baryum (Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium) behandelt man 1,5 bis 2 g des feingepulverten Erzes in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Becherglase mit 20 bis 30 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht, welcher man etwa ein Fünftel Salpetersäure zusetzt, unter Erwärmen und häufigem Umschütteln bis zur Auflösung alles Löslichen, giesst alsdann den Inhalt des Becherglases (ohne dasselbe mit Wasser auszuspülen) in eine Porcellanschale und dampft auf dem Sandbade bei mässiger Temperatur bis zur Trockne ein. Zu dem Rückstande fügt man nach dem Erkalten 10 bis 15 ccm Salzsäure (1,19 spec. Gewicht), erwärmt damit, bis alles Eisensalz gelöst und der grösste Theil des Säureüberschusses verflüchtigt ist (ohne jedoch nochmals zur Trockne einzudampfen), verdünnt mit wenig Wasser und filtrirt durch ein kleines Filter das Gelöste von dem Rückstande ab, ohne das Filtrat stark mit dem etwa angewendeten Spritzwasser zu verdünnen.

Der Rückstand ist im Wesentlichen Kieselsäure, welche jedoch nicht selten durch organische Substanz schwarz, durch ungelöst gebliebenes Eisenerz grau-röthlich oder gelblich gefärbt ist. Auch Chromeisenerz, welches eingesprengt war und beim Behandeln mit Säuren nur wenig angegriffen zu werden pflegt, kann Schwarzfärbung des Rückstandes verursachen; ferner können Titansäure, Bleisulfat, Baryumsulfat in demselben zugegen sein; selten nur finden sich Strontiumsulfat oder Flussspath. Ein Chromgehalt des Rückstandes lässt sich durch Prüfung in der Phosphorsalzperle, wie unten angegeben ist, nachweisen; Titansäure wird ebenfalls durch Prüfung in der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre oder in der Gasflamme gefunden (in der Reductionsflamme Violettfärbung der Perle nach dem Erkalten [1]). Baryt und Strontian lassen sich durch die gelbgrüne, beziehentlich rothe Färbung der Gas- oder Weingeistlöthrohrflamme erkennen, wenn man einen Theil des Rückstandes an einem Platindrahte in den Schmelzraum derselben bringt [2]). Bleisulfat lässt sich durch Behandeln des Rückstandes mit Ammoniumacetat ausziehen und durch Schwefelwasserstoff als schwarzes

[1]) Da die Titansäure bei der angegebenen Behandlung des Erzes mit Säuren grösstentheils in Lösung zu gehen pflegt, so ist eine Prüfung des Rückstandes auf Titansäure nicht unbedingt erforderlich, sondern man ermittelt die Anwesenheit derselben im Erze durch eine besondere Probe, wie unten beschrieben ist.

[2]) Bei der Prüfung auf Strontian glüht man zuerst in der Reductionsflamme, befeuchtet dann den Rückstand mit Salzsäure und setzt ihn nun erst der Einwirkung des Flammenschmelzraumes aus.

Bleisulfid ausfällen [1]). Flussspath würde durch Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure und die Einwirkung der sich entwickelnden Dämpfe auf Glas zu erkennen sein.

Von der Erzlösung, welche von der Kieselsäure und den etwa neben derselben ungelöst gebliebenen Körpern abfiltrirt war, bringt man 1 bis 2 ccm in die Höhlung eines Platindeckels oder auf den Boden eines kleinen Platintiegels und legt ein Stückchen metallisches Zink hinein. Die Anwesenheit von Antimon verräth sich durch das Entstehen eines braunen oder bei grösserem Gehalte schwarzen Fleckes auf dem Platin, sobald die Gasentwickelung nachgelassen hat. Spült man nach Entfernung des Zinks den Deckel oder Tiegel vorsichtig mit Wasser ab und bringt einige Tropfen Salpetersäure auf die Stelle, so verschwindet der Fleck spätestens nach einigen Secunden; Salzsäure greift ihn in der Kälte nicht an. Schon ein Gehalt von 0,01 Proc. Antimon in dem Erze lässt sich in dieser Weise erkennen.

Einen anderen Theil der Lösung, und zwar etwa ein Viertel bis ein Drittel der Gesammtmenge, bringt man zur Prüfung auf Blei (beziehentlich auch Baryum und Strontium) in eine kleine Abdampfschale, fügt ungefähr die doppelte Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu und dampft auf dem Sandbade ein, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist. Der Rückstand wird mit etwa 50 ccm Wasser bis zur Lösung alles Löslichen behandelt [2]), die Sulfate der genannten Metalle, falls solche zugegen sind, bleiben als feines weisses Pulver zurück (Prüfung auf Blei durch Behandeln mit Ammoniumacetat und Ausfällen durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumchromat, auf Baryum und Strontium durch die Flammenreaction, wie oben angegeben).

Ein dritter Theil der Erzlösung, und zwar ungefähr ein Drittel des noch vorhandenen Restes, wird zur Prüfung auf Phosphorsäure (welche fast niemals ganz fehlt) in einem Probirröhrchen, falls sehr viel freie Säure zugegen ist, mit einigen Tropfen Ammoniak (ohne dass jedoch ein bleibender Niederschlag entstehen darf), dann mit ungefähr der gleichen Raummenge Ammoniummolybdatlösung [3]) versetzt, gelinde erwärmt und tüchtig umgeschüttelt. Der bekannte gelbe Niederschlag, welcher bei sehr geringem Phosphorgehalte erst nach einiger Zeit zu entstehen pflegt, verräth die Anwesenheit der Phosphorsäure.

Den noch übrigen Rest der Erzlösung versetzt man mit Ammoniak in einigem Ueberschuss, wobei die Flüssigkeit in Folge der Ausfällung

---

[1]) Da Bleisulfat nicht unlöslich in Salzsäure ist, wird dasselbe nur selten in dem Rückstande vorkommen. Die grösste Menge des Bleies geht in Lösung und wird in dieser nachgewiesen.

[2]) Ferrisulfat löst sich gewöhnlich ziemlich langsam, was zur Vermeidung von Irrthümern zu beachten ist.

[3]) Dieselbe wird bereitet, indem man 150 g käufliches Ammoniummolybdat in 1 l destillirtem Wasser löst, die Flüssigkeit nach und nach in 1 l Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. eingiesst, einige Tage stehen lässt und filtrirt.

eines reichlichen Eisenniederschlages breiartige Form annimmt; den Niederschlag bringt man auf ein nicht zu grosses Filter und lässt die Flüssigkeit, welche farblos oder schwach bläulich gefärbt sein und deutlich alkalische Reaction zeigen muss, in ein Bechergläschen ablaufen. Dieselbe enthält alles Kupfer, Zink, sowie etwa vorhandenes Mangan (Kobalt, Nickel) und die alkalischen Erden. Zur Prüfung auf Kupfer bringt man einen Theil dieses Filtrats (ungefähr 1 ccm oder wenig mehr, so dass in jedem Falle eine noch grössere Menge zurückbleibt) in ein enges Probirröhrchen und säuert mit Salzsäure schwach an; alsdann hängt man in diese Lösung einen Eisendraht, welchen man zuvor mit einem Platindrahte spiralförmig umwunden hat. Ist Kupfer zugegen, so färbt sich der Platindraht nach einiger Zeit (bei sehr geringem Gehalte erst nach einigen Stunden) deutlich roth. 0,01 Procent Kupfer lässt sich noch in dieser Weise nachweisen, sofern die Lösung concentrirt genug ist [1]).

Den nicht zur Kupferprüfung benutzten Theil der vom Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit säuert man mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff bis zur starken Sättigung ein. Zink, sowie auch alles anwesende Kupfer werden gefällt. Ist die Menge dieser Körper, insbesondere auch des Zinks, auf welches man prüfen will, sehr gering, so erscheint der Niederschlag nur als eine Trübung der Flüssigkeit. Mässiges Erwärmen derselben während des Einleitens befördert die Abscheidung. Man filtrirt durch ein sehr kleines Filter, legt dasselbe, ohne auszuwaschen, auf ein Stück Fliesspapier, so dass die vom Niederschlage bedeckte Seite oben liegt, trennt diejenige Hälfte, welche frei von dem Niederschlage ist, ab, bestreut die andere Hälfte mit Natriumcarbonat und rollt sie zu einem Kügelchen zusammen. Dieses Kügelchen bringt man auf eine Löthrohrkohle und bläst — anfänglich mit der Oxydationsflamme zur rascheren Verkohlung des Papiers, dann aber mit der Reductionsflamme — darauf. Zink verräth sich durch den auf der Kohle entstehenden weissen (nach vorausgehendem Befeuchten der Kohle mit Kobaltlösung grünen) Beschlag. Um zu verhüten, dass die entstehenden Zinkdämpfe durch das Papierkügelchen von ihrer Richtung abgelenkt und in die Luft entführt werden, befolge man die Regel, die Spitze der Flamme zuerst auf die entfernteste Stelle des Kügelchens zu richten und so, allmälig rückwärts gehend, dasselbe nach und nach zu verkohlen. Bei einiger Umsicht, insbesondere richtiger Behandlung des Niederschlages vor dem Löthrohre lassen sich sehr kleine Mengen Zink in dieser Weise nachweisen. Selbstverständlich ge-

[1]) Einen Kupfergehalt von 0,04 Proc. und darüber kann man auch sofort entdecken, wenn man eine kleine Menge des fein zerriebenen und mit Salzsäure befeuchteten Erzes an einem Platindrahte in den äusseren Theil einer Bunsen'schen Gasflamme oder in die Spitze der Löthrohrflamme bringt. Eine blitzartig aufleuchtende und wieder verschwindende Grünfärbung der blauen Flamme an der betreffenden Stelle zeigt Kupfer an.

lingt der Versuch um so leichter, je grösser die aufgelöste Erzmenge war und je mehr Lösung man für die Prüfung auf Zink zurückbehielt. Dagegen ist die Menge des in den Eisenerzen auftretenden Zinks meistens zu gering, als dass man im Stande wäre, dasselbe durch unmittelbare Prüfung des Erzes vor dem Löthrohre aufzufinden [1]).

Das vom Zinksulfid ablaufende Filtrat würde zur Prüfung auf Kalk und Magnesia in bekannter Weise benutzt werden können, nachdem vorhandenes Mangan durch Ammoniak und Ammoniumsulfid abgeschieden worden ist. Erforderlich ist indessen eine solche Prüfung nicht, da die genannten Körper (welche wenigstens in kleinen Mengen fast immer zugegen sind) bei der quantitativen Untersuchung ohnehin leicht aufgefunden werden und der Gang dieser Untersuchung kaum eine Aenderung erleidet, gleichviel, ob dieselben anwesend sind oder nicht.

Dasselbe ist hinsichtlich der Thonerde (des Aluminiums) der Fall, welche in dem durch Ammoniak gebildeten Eisenniederschlage sich findet und, wenn man es für zweckmässig erachtet, ohne Schwierigkeit in demselben in der üblichen Weise nachgewiesen werden kann.

Ein Mangangehalt des Erzes lässt sich leicht nachweisen, indem man ungefähr $^1/_4$ g desselben mit der sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter im Platintiegel schmilzt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Grünfärbung der Schmelze zeigt den (fast immer anwesenden) Mangangehalt an.

Titansäure, selbst in kleinen Mengen (0,1 Procent), lässt sich durch Auflösen des Erzes in der Phosphorsalzperle und Behandeln derselben in der Reductionsflamme (vor dem Löthrohre oder auch im Reductionsraume der Bunsen'schen Gasflamme) erkennen. Die Perle zeigt in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten violette Färbung. Sehr deutlich ist letztere erkennbar, wenn man in einer zweiten Perle etwas titansäurefreies Erz unter gleichen Einflüssen auflöst und nun beide Perlen vergleicht. Zur Auffindung kleiner Mengen Titansäure ist eine sehr starke Sättigung der Perle mit dem Erze erforderlich. Da ein Titansäuregehalt des Erzes von weniger als 0,5 Procent ohne erheblichen Einfluss auf die Verwendbarkeit desselben bleibt, reicht die beschriebene Probe für die allermeisten Fälle vollständig aus. Will man noch sicherer gehen, so kann man eine Probe des Erzes mit der 15fachen Menge Monokaliumsulfat (doppeltschwefelsaurem Kalium) im Platintiegel schmelzen, die Schmelze mit einer reichlichen Menge kaltem Wasser behandeln, filtriren, in die Lösung Schwefelwasserstoff leiten, eine halbe

[1]) Für die Verhüttung der Erze ist trotzdem auch ein kleiner Zinkgehalt nicht ohne Belang. Ein Hochofen, welcher täglich nur 200 t Erze mit 0,1 Proc. Zink verhüttet, verflüchtigt in dieser Zeit 200 kg dieses Metalls, welches in den oberen Theilen des Ofens grossentheils wieder oxydirt wird und sich als sogenannter Gichtschwamm an den Ofenwänden festsetzt oder als Staub in den Gichtgasen lästig wird.

Stunde in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Kolben kochen, den Niederschlag abfiltriren, zur Verflüchtigung des mit ausgeschiedenen Schwefels glühen und dann, wie angegeben, in der Phosphorsalzperle prüfen.

Chrom in Mengen von 1 Procent oder darüber lässt sich ohne Weiteres in der Phosphorsalzperle erkennen, wenn man dieselbe stark mit dem Erze sättigt und abwechselnd der Oxydations- und Reductionsflamme aussetzt (heiss gelbgrüne, nach dem Erkalten smaragdgrüne Färbung [1]). Bei geringerem Gehalte an Chrom wird die Reaction undeutlich. Da jedoch ein Chromgehalt meistens als eingesprengter Chromeisenstein auftritt, welcher in Säuren nur wenig löslich ist, so lässt sich in diesem Falle, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Auflösen einer grösseren Menge Erz und Behandeln des Rückstandes in der Phosphorsalzperle ebenfalls die Anwesenheit des Chroms nachweisen. Giebt die Prüfung in der Phosphorsalzperle keinen sicheren Aufschluss, so schmilzt man im Platintiegel $^1/_2$ bis 1 g des Erzes mit einem Gemisch von 5 Theilen Natriumkaliumcarbonat mit 1 Theil Salpeter, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure stark an und setzt einige Tropfen Bleiacetatlösung hinzu. Ein (bei starker Verdünnung erst nach einiger Zeit entstehender) gelber Niederschlag (Bleichromat) verräth die Gegenwart des Chroms. Enthielt das Erz jedoch Phosphor, Arsen oder Schwefel in einigermaassen beträchtlichen Mengen, so entsteht ein weisser Niederschlag von Bleiphosphat, Bleiarsenat oder Bleisulfat, welcher die Chromreaction ganz verdecken kann. Eine Prüfung des weissen Niederschlages in der Phosphorsalzperle (Oxydationsflamme) lässt jedoch auch hier die Anwesenheit des Chroms erkennen.

Arsen lässt sich, besonders wenn es als Arsenkies und in nicht gar zu geringen Mengen auftritt, leicht durch den bekannten Knoblauchgeruch erkennen, wenn man das Erz mit Soda auf Kohle in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr behandelt; oder durch den Arsenspiegel beim Schmelzen mit Cyankalium und Soda im trockenen Glaskölbchen. Die Methode wird jedoch unsicher, wenn das Arsen als Eisenarsenat (in gerösteten Erzen) zugegen und seine Menge sehr gering ist [2]). Der sicherste Weg in diesem Falle ist die Anstellung einer Untersuchung auf nassem Wege unter Verarbeitung von 5 g (oder mehr) Erz. Da der Gang der Untersuchung hierbei im Wesentlichen derselbe ist, wie bei der unten beschriebenen quantitativen Bestimmung des Arsens, so wird man meistens von vorn herein eine gewogene Menge Erz verarbeiten,

[1]) In der Reductionsflamme ist die Färbung an und für sich die nämliche, als in der Oxydationsflamme, kann aber durch anwesendes Titan oder Eisen verdeckt werden, während ein starker Mangangehalt die Färbung in der Oxydationsflamme undeutlich machen kann.

[2]) Bei den nachtheiligen Einflüssen eines Arsengehalts auf die Eigenschaften des Eisens ist auch die Auffindung kleiner Mengen Arsen in den Eisenerzen nicht ohne Wichtigkeit.

also die qualitative und quantitative Untersuchung vereinigen. Will man indess das Arsen nur qualitativ ermitteln, so lässt sich das Verfahren am raschesten folgendermaassen durchführen: Auflösen von ungefähr 5 g Erz in Königswasser, Eindampfen zur Trockne in gelinder Wärme, Lösen in Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Abfiltriren der Kieselsäure, Reduction des grössten Theils des Eisenchlorids durch Schwefligsäure oder arsenfreies Mononatriumsulfit, Verjagen des Ueberschusses der Schwefligsäure durch mässiges Erwärmen (beim Kochen kann sich Chlorarsen verflüchtigen), anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Stehenlassen im verkorkten Kolben während einiger Stunden, Filtriren und Untersuchung des ausgewaschenen Rückstandes vor dem Löthrohre auf Kohle oder im Glasröhrchen [1]).

Schwefel lässt sich auch in kleinen Mengen durch die bekannte Probe vor dem Löthrohr auffinden (Schmelzen des mit Natriumcarbonat vermischten Erzes auf Kohle in der Reductionsflamme, Ausgraben der Schmelze und Befeuchten derselben auf einem Silberbleche oder einer Silbermünze mit einigen Tropfen Wasser, worauf die Gegenwart des Schwefels durch Entstehung eines braunen Fleckes sich kund giebt). Einige Umsicht ist jedoch erforderlich, wenn Täuschungen vermieden werden sollen. Die Schmelze muss stark basisch sein; man muss also das Verhältniss des Natriumcarbonats zum Erze um so reichlicher bemessen, je grösser der Kieselsäuregehalt des letzteren ist und thut bei kalkerdearmen Erzen wohl, mindestens die vierfache Menge Natriumcarbonat zuzusetzen. Die Flamme sei stark reducirend; am geeignetsten ist die Flamme einer mit Oel gespeisten Löthrohrlampe. Das Schmelzen muss mehrere Minuten hindurch und jedenfalls bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortgesetzt werden, damit ein vollständiges Aufschliessen des Erzes stattfinde.

Nickel ist zwar ein ziemlich häufiger Begleiter der Eisenerze, tritt jedoch nur in so kleinen Mengen auf (selten mehr als 0,04 Proc., gewöhnlich weniger) und der Einfluss desselben auf die Verwendbarkeit des Erzes ist so unerheblich, dass eine besondere Prüfung auf dieses Metall nicht gerade erforderlich zu sein pflegt. Auch Kobalt findet sich mitunter neben dem Nickel, ohne jedoch grössere Bedeutung als dieses zu besitzen. Uebersättigt man die mit Königswasser hergestellte Erzlösung (aus mindestens 2 g Erz) mit Ammoniak zur Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde, so bleiben Kobalt und Nickel neben Kupfer, Zink, Mangan in Lösung. Man säuert mit Salzsäure an, leitet zur Ausfällung des Kupfers Schwefelwasserstoff ein, versetzt das Filtrat vom Kupfersulfid wieder mit Ammoniak, dann mit Schwefelammon, schliess-

[1]) Enthält der Rückstand reichliche Mengen von Schwefel (bei Anwesenheit von Eisenchlorid oder schwefliger Säure in der Lösung), so empfiehlt es sich, ihn zu trocknen und zur Entfernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln.

lich mit Essigsäure in geringem Ueberschusse. Ein schwarzer Niederschlag deutet auf Nickel oder Kobalt. Man sammelt ihn auf einem Filter und prüft ihn in der Boraxperle vor dem Löthrohre oder in der Gasflamme (Nickel giebt in der Oxydationsflamme eine in der Hitze violette, in der Kälte rothbraune Perle, Kobalt in der inneren und äusseren Flamme eine blaue Perle).

Vanadinsäure findet sich in kleinen Mengen in einigen Erzen (vornehmlich Bohnerzen), ohne jedoch deren Verwendbarkeit merklich zu beeinflussen. Schmilzt man ein solches Erz (1 bis 2 g) mit $^1/_3$ seines Gewichts Salpeter in dunkler Rothgluth längere Zeit, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt, setzt zu dem in einem Kölbchen befindlichen Filtrate Schwefelammonium, säuert mit Essigsäure an und lässt einige Stunden verkorkt stehen, so fällt braunes Schwefelvanadin aus, welches auf einem Filter gesammelt, im Porcellantiegel bei Luftzutritt geglüht und weiter untersucht werden kann (Auflösen eines Theils des Rückstandes in wenig Salpetersäure unter Erwärmen, Neutralisiren mit Natriumcarbonatlösung, Zusatz einiger Tropfen Gerbsäure, wodurch nach einiger Zeit tiefschwarze Färbung entsteht; Behandeln eines anderen Theils des Rückstandes in der Boraxperle — Grünfärbung in der inneren Flamme u. s. f.).

Ein Kohlensäuregehalt des Erzes wird leicht durch das Aufbrausen beim Begiessen mit Säure, ein Wassergehalt durch Erhitzen im Glasröhrchen erkannt.

Die quantitative Untersuchung. A. Bestimmung einzelner Körper. *Bestimmung des Eisens.* a. Die Schmelzprobe (trockene Probe). Seit Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden auf nassem Wege ist die Schmelzprobe, welche früher eine wichtige Ueberwachung des Hochofenbetriebes bildete, selten geworden. Immerhin möge die Beschreibung derselben hier eine Stelle finden, da sie in manchen Gegenden doch noch regelmässig benutzt wird und für gewisse Fälle auch da von Nutzen sein kann, wo man der Regel nach die Untersuchungen auf nassem Wege ausführt.

Dieselbe beruht auf einem Schmelzen des Erzes im Tiegel mit Kohle, wobei das Eisen reducirt und als Regulus („König") zusammengeschmolzen wird, die übrigen festen Bestandtheile aber zu einer Schlacke sich vereinigen. Der Regulus enthält naturgemäss Kohlenstoff (bis 5 Proc.), gewöhnlich Silicium (meistens 0,5 bis 1,5 Proc., unter Umständen, welche die Siliciumreduction befördern, aber bis 10 Proc.); sehr häufig Mangan (Spuren bis 10 Proc., entsprechend dem Mangangehalte des Erzes); auch Kupfer, Kobalt, Nickel u. s. w. können darin vorkommen. Kurz, man erhält durch die Schmelzprobe thatsächlich Roheisen, und das Gewicht des Königs stellt nicht den reinen Eisengehalt der Probe, sondern das Ausbringen von Roheisen dar, kann also wohl geeignet sein, das Ausbringen im Hochofen zu controliren. Damit beim Schmelzen der Probe der König von der sich mit bildenden Schlacke sich rein sondere und

insbesondere auch, damit nicht abnormale Mengen fremder Körper reducirt und von dem Könige aufgenommen werden, muss die Schlacke eine solche Zusammensetzung haben, dass sie die für die Temperatur des Probirofens erforderliche Schmelzbarkeit erhält und, soviel es angeht, in ihrer Zusammensetzung mit einer guten Hochofenschlacke möglichst übereinstimmt. Nun ist aber die Zusammensetzung der Gangart des Erzes selten allein im Stande, diese Bedingung zu erfüllen, und man beschickt deshalb die Probe mit entsprechend gewählten Zuschlägen. Da die constituirenden Bestandtheile einer Hochofenschlacke Kieselsäure, Kalk (beziehentlich Magnesia) und Thonerde sind und die quantitative Zusammensetzung derselben durchschnittlich sich derjenigen eines Bisilicats nähert, in welchem das Verhältniss des Thonerdegehalts zu dem Gehalte an sonstigen Basen nicht erheblich kleiner als $^1/_4$ und nicht erheblich grösser als $^1/_6$ zu sein pflegt, so wird es darauf ankommen, die Zuschläge für die Bildung einer solchen Schlacke möglichst entsprechend zu wählen. Man wird demnach dem Erze fast immer entweder Kalk oder Kieselsäure oder auch Kieselsäure und Thonerde zuzufügen haben und wie beim Betriebe im Grossen, als Zuschläge hauptsächlich Calciumcarbonat (Marmor, Kreide), Quarz oder Thon (Thonschiefer, Porcellanthon u. s. w.) verwenden. Ist nun (bei der Controle des Ausbringens einer schon länger benutzten und öfter probirten Erzsorte) ihr allgemeines Verhalten bereits bekannt, so benutzt man die durch die früheren Versuche als am geeignetsten befundenen Zuschläge; handelt es sich aber darum, ein neues Erz zu probiren, so muss die äussere Beschaffenheit dem Probirer als Richtschnur für die Wahl der Zuschläge dienen. Gewöhnlich schmilzt man in diesem Falle mehrere abweichend beschickte Proben und der Ausfall derselben, insbesondere das Aeussere der erfolgenden Schlacken, giebt ein Mittel, auf empirischem Wege das Verhalten des Erzes kennen zu lernen. — Auch das Gewichtsverhältniss, nach welchem mehrere Erzsorten am geeignetsten gattirt und beschickt werden, um im Hochofen gemeinschaftlich verschmolzen zu werden, lässt sich entweder in solcher Weise empirisch ermitteln oder es kann wenigstens die Schmelzprobe als vorläufige Prüfung der Schmelzbarkeit einer auf stöchiometrischem Wege berechneten Hochofenbeschickung benutzt werden.

Sieht man jedoch von letzterer Benutzung der Schmelzprobe ab, will man also nur auf sichere Weise das Roheisenausbringen ermitteln und allgemeine Schlussfolgerungen auf die Schmelzbarkeit des Erzes ziehen, so kann man mit Vortheil auch solche Zuschläge wählen, die zwar im Grossen keine Verwendung finden, beim Schmelzen im Tiegel aber die Entstehung einer leichtflüssigen Schlacke und somit das Gelingen der Probe befördern; hierher gehören Flussspath [1]), weisses eisen- und bleifreies Glas u. a. m.

---

[1]) Flussspath bildet sehr leichtflüssige Schlacken, befördert aber bei Gegenwart von Quarz in hohem Grade die Aufnahme von Silicium durch das Eisen,

Die in den Eisenhütten-Laboratorien üblichen Zuschläge sind demnach, sofern nur das Ausbringen von Roheisen ermittelt werden soll, folgende:

	Auf 1 Gewichtstheil Erz Gewichtstheile Zuschläge
a. Für reiche Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart:	
1. Gare möglichst eisenfreie Hochofenschlacke	0,5 bis 1,0
2. Gemisch aus gleichen Theilen weissen (eisen- und bleifreien) Glases und Calciumcarbonates (Kalkspath, Marmor)	0,5 bis 1,0
b. Für Erze mit erkennbar quarziger Gangart, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweissschlacken bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thonerde neben Kieselsäure:	
3. Gemisch aus 1 Thl. Glas mit 4 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
bei thonerdefreien Erzen:	
4. Gemisch aus 1 Thl. Thon mit 2 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
c. Für Erze mit vorwiegendem Thongehalte (Thoneisensteine):	
5. Calciumcarbonat	0,25 bis 0,4
6. (bei geringerem Kieselsäuregehalte) Gemisch aus 1 Thl. Glas und 2 Thln. Calciumcarbonat	0,4 bis 0,6
d. Für Erze mit kalkiger Gangart (durch das Aufbrausen beim Befeuchten mit Säuren erkennbar):	
7. Gemisch aus 1 Thl. eisenfreiem Thon mit 2 Thln. Quarz	0,3 bis 0,5

Ist die Beschaffenheit des Erzes zweifelhaft und nur die Abwesenheit kalkiger Gangart mit Sicherheit nachgewiesen, so setzt man den Zuschlägen Nr. 1 bis 6 wohl etwas Flussspath (ca. $^1/_4$ des Gemenges) zu, wodurch in fast allen Fällen die Schmelzung erleichtert wird.

Als Geräthe zur Durchführung der Schmelzprobe sind erforderlich:

1. *Ein Tiegelschmelzofen.* Am geeignetsten ist ein Schachtofen mit natürlichem Luftzuge. Fig. 137 u. 138 (a. f. S.) stellen einen für diesen Zweck mit gutem Erfolge benutzten Ofen dar. Der Schachtquerschnitt hat quadratische Form mit 350 mm Seitenlänge, Schachthöhe von Oberkante

---

vermuthlich, indem sich zunächst Kieselfluorcalcium bildet, welches an das flüssige Eisen seinen Siliciumgehalt abgiebt.

Daher ist ein Zusatz von Flussspath nicht selten die Ursache eines erheblich zu grossen Ausbringens bei der Probe und nur mit Vorsicht zu benutzen.

des Rostes bis Unterkante des Fuchses 350 mm, bis zur Mitte der Einschüttöffnung 665 mm; Höhe des Fuchses 125 mm, Essenweite 250 mm im Quadrate, Essenhöhe 19 m. Die durch eine Chamotteplatte *G* geschlossene obere Oeffnung dient zum Nachfüllen von Brennstoff, während eine an der Stirnseite des Ofens befindliche, durch zwei eingesetzte und mit Thon verstrichene gewöhnliche Chamottesteine geschlossene Oeffnung *F* unmittelbar oberhalb des Rostes zum Herausnehmen der Tiegel nach beendigtem Schmelzen benutzt wird. Zur Verstärkung des Essenzuges steht der (nach dem Arbeitsraume zu durch eine Thür verschlossene) Aschenfall durch einen Canal mit der freien Luft in Verbindung; die Regulirung des Zuges erfolgt durch einen in die Esse eingemauerten Schieber. Der Ofen reicht zum gleichzeitigen Schmelzen von 12 Proben aus.

Fig. 137.

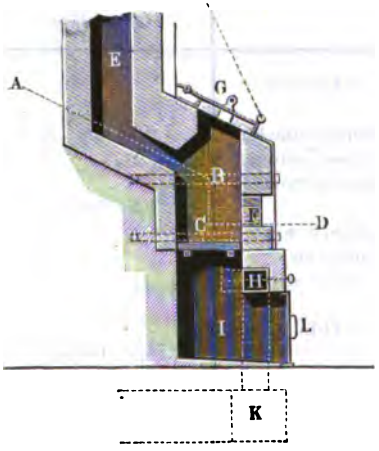
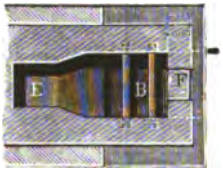
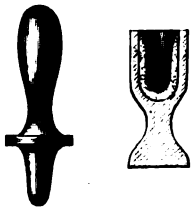


Fig. 138.



2. *Tiegel.* Sogenannte hessische Probirtuten mit Fuss, im Lichten 45 mm weit, 55 mm hoch, mit Fuss 90 mm hoch, sind am empfehlenswerthesten. Dieselben müssen, ehe sie benutzt werden können, ein Kohlenfutter erhalten, welches theils das Zusammenfritten der Probe mit den Tiegelwandungen verhüten, theils als Reductionsmaterial dienen soll. Man pulvert gewöhnliche Holzkohle, siebt sie durch ein Haarsieb, befeuchtet sie mit schwacher Gummi-Arabicum-Lösung, bis sie leicht ballt, ohne an die Hand Feuchtigkeit abzugeben, füllt den Tiegel mit der Masse an und drückt sie nun mit Hülfe eines aus Buchsbaumholz oder Messing gefertigten und glatt gedrehten „Mönchs", Fig. 139, in die richtige Form, indem man die Spitze des letzteren in der Mitte des gefüllten Tiegels einsetzt, ihn unter starker Drehung allmälig eindrückt, bis der überstehende Rand desselben auf dem Tiegelrande aufstösst, und nun unter fortgesetzter Drehung in gleicher Richtung wieder herauszieht. Ein pfeifender Ton bei Beendigung des Eindrückens dient als Kennzeichen für die hinlänglich feste Zusammendrückung des Futters. Die Tiegel

Fig. 139. Fig. 140.



werden dann an einem warmen Orte zur Trocknung aufgestellt. Fig. 140 stellt einen derartigen mit Kohlenfutter versehenen Tiegel dar.

3. *Eine Zange* (von geeigneter Form zum Herausheben der Tiegel).

Ausführung der Schmelzprobe. Dieselbe verläuft folgendermaassen: Man wägt 2 g des zu untersuchenden Erzes ab, mischt dasselbe in einer porcellanenen oder messingenen Mischkapsel mit den ebenfalls abgewogenen (oder bei einiger Uebung mit einem kleinen Löffel abgemessenen) Zuschlägen, schüttet das Gemenge behutsam in die Mitte des Tiegels und führt durch mehrmaliges Aufklopfen des letzteren auf die Tischplatte eine dichte Lagerung des Erzes herbei. Sollte an den Wänden etwas Erz haften geblieben sein, so entfernt man es mit einem feinen Pinsel. Der Raum oberhalb des Erzes wird nun bis über den Rand des Tiegels mit trockenem Holzkohlenpulver angefüllt, dieses mit dem Ballen der Hand eingedrückt und dann ein kreisrunder Holzkohlendeckel oder, wo dieser nicht zu erlangen ist, ein Thon- oder Graphitdeckel, für das Entweichen der Gase mit kleinem Loche in der Mitte versehen, zum Verschlusse des Tiegels oben darauf gelegt. Nunmehr werden die Tiegel in geeigneter Vertheilung in den Ofen eingesetzt, und zwar stellt man sie meistens auf einen Untersatz oder „Käse" aus feuerfestem Thon von etwa 30 mm Stärke, da in unmittelbarer Nähe des Rostes die eintretende kalte Luft, besonders bei Anwendung dichten Brennstoffs, allzu abkühlend wirkt. Als Brennmaterial eignen sich aschenarme Koks in Stücken von 4 bis 5 cm Durchmesser; noch brauchbarer sind Holzkohlen, meistens jedoch wegen der zahlreichen durch die Esse entweichenden Funken nicht ohne Gefahr für die Nachbarschaft. Man füllt mit der Hand die Kohlenstücke behutsam um die Tiegel herum, schüttet dann, wenn ein Umwerfen der letzteren nicht mehr zu befürchten ist, den Ofen bis an den Fuchs voll Brennstoff und entzündet schliesslich von oben durch aufgebrachtes trockenes Holz oder dergleichen. Wenn die Gluth bis zum Roste durchgedrungen ist, wird frisch nachgeschüttet und dieses so oft wiederholt, dass die Tiegel stets mit glühenden Kohlen bedeckt bleiben. Anfänglich giebt man schwächeren Zug (um nicht vorzeitige Verschlackung der Eisenoxyde herbeizuführen) und erst gegen Ende des Schmelzens wird der Schieber voll geöffnet. Man hält den Ofen 1 bis $1^1/_4$ Stunden lang gefüllt und hört dann mit Nachschütten auf, so dass die ganze Schmelzzeit $1^1/_2$ Stunden währt. Die Tiegel werden am besten noch heiss herausgenommen (um ein zu festes Anhaften am Roste zu verhüten), nach dem Erkalten wird der Deckel abgelöst und der Tiegel entleert. Bei gut geflossener Probe befindet sich zu unterst der rundliche König, darüber die glasige oder steinige, nur wenig eingemengte Eisenkörner enthaltende Schlacke. Letztere wird nach erfolgter Besichtigung im Mörser zerstossen, dann auf einer Glas- oder Porcellanschale mit Hülfe eines Magneten nach Eisenkörnchen durchsucht. Mit dem Finger oder einer Federfahne befreit man dieselben vom Magneten, nachdem man durch mehrmaliges Aufstossen des letzteren die mit an-

haftenden Schlackentheilchen abgeschüttelt hat, und wägt sie mit dem Könige zusammen aus. Bei richtig gewählter Beschickung ist die Schlacke hell gefärbt, der König fest, im Bruche lichtgrau oder halbirt, bei grossem Mangangehalte auch weiss, spiegeleisenartig; bei zu basischer Beschickung ist die Schlacke steinig oder erdig, der König mürbe, mit gross ausgebildeten Graphitblättern durchsetzt und an der Oberfläche von denselben überzogen; der König pflegt dann ferner in Folge grösseren Siliciumgehaltes schwerer zu sein als bei ärmerer Beschickung; eine zu kieselsäurereiche Beschickung liefert einen zähen schmiedbaren König, der in Folge unvollständiger Reduction und Kohlung leichter ist als bei normaler Beschickung, und eine grün oder schwarz gefärbte Schlacke. Ein Mangangehalt des Erzes verräth sich durch amethystartige, violette oder bräunliche Färbung der Schlacke; ein Schwefelgehalt durch eigenthümliche kleine Senklöcher an der Oberfläche des Königs und stark halbirte bis weisse Bruchfläche desselben; ein Phosphorgehalt durch glatte Aussenfläche des Königs, weisse Bruchfläche, grosse Sprödigkeit; ein Titangehalt durch einen kupferfarbigen Hauch an einzelnen Stellen der Oberfläche des Königs.

Auf Eisenwerken, wo das Ausbringen durch die Schmelzprobe controlirt werden soll, pflegt als höchste zulässige Abweichung bei zwei Proben desselben Erzes 0,5 Proc. von dem Erzgewichte betrachtet zu werden.

b. Die maassanalytische Eisenbestimmung. Dieselbe bildet überall, wo man für Untersuchungen auf nassem Wege eingerichtet ist, das Mittel zur raschen und genauen Ermittelung des Eisengehalts der verschiedenen Erzsorten.

Von den mannigfachen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden sollen in Folgendem drei beschrieben werden, welche als besonders geeignet für die Praxis sich bewährt haben. Von diesen ist die als Zinnchlorürmethode bezeichnete vornehmlich in den Fällen empfehlenswerth, wo der Eisengehalt des Erzes nur als Oxyd auftritt (bei den meisten Roth- und Brauneisenerzen, sowie Kiesabbränden, Manganerzen); die Kaliumbichromatmethode ist am geeignetsten, wenn neben Eisenoxyd auch -Oxydul zugegen ist (in Magneteisenerzen, Sphärosideriten, Minetten u. a.[1]); die Chamäleonmethode kann in denselben Fällen wie die Kaliumbichromatmethode angewendet werden, besonders dann, wenn der Eisenoxydgehalt des Erzes gering ist (Spatheisenerze), und bildet zugleich die Grundlage für die maassanalytische Bestimmung verschiedener anderer Körper (Mangan, Kalk).

Bei allen drei Methoden ist es durchaus erforderlich, falls das Erz organische Beimengungen enthält (viele Sphärosiderite, Kohleneisensteine, Rasenerze u. a. m.), die abgewogene Probe desselben im Porcellan-

[1]) Prüfung der salzsauren Erzlösung auf Eisenoxydul geschieht durch rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid).

tiegel bei dunkler Rothgluth zur Zerstörung jener Beimengungen zu rösten; da diese Vorbereitung nur wenig Zeit erfordert, das Ergebniss der Untersuchung ohne dieselbe aber vollständig vereitelt werden kann, so ist ihre Anwendung in allen den Fällen empfehlenswerth, wo man nicht mit Sicherheit weiss, dass das Erz frei von organischen Körpern ist.

Zur Auflösung des Erzes behandelt man dasselbe in allen Fällen mit ganz concentrirter Salzsäure (1,19 specif. Gew.) in einem Becherglase unter Erwärmen und häufigem Umschütteln, bis der Rückstand weiss geworden ist. Filtriren wird nur dann erforderlich sein, wenn es nicht gelingt, den Rückstand weiss zu bekommen, und man denselben durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufschliessen will. In solchen, bei richtiger Behandlung des Erzes übrigens ziemlich seltenen Fällen kann man zur Umgehung des zeitraubenden Filtrirens das Erz (0,3 bis 0,4 g) entweder von vornherein mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonat schmelzen, die Schmelze mit Wasser aus dem Platintiegel auslösen und dann durch Zusatz von Salzsäure das Eisen in Lösung bringen; oder man befolgt folgendes von Hempel vorgeschlagene Verfahren [1]): 0,3 g Erz werden mit 0,4 g Natriumcarbonat zusammengerieben und mit 2 g Calciumcarbonat gemischt. Die Mischung wird in einem Hempel'schen mit Oxydationsvorrichtung versehenen Glühofen [2]) eine Stunde geglüht, nach dem Erkalten mit einem Spatel aus dem Tiegel entfernt, die Reste mit Salzsäure ausgelöst, und die ganze Masse mit Salzsäure behandelt, in welcher sich das Eisen nunmehr leicht löst. Beim Aufschliessen mit Natriumcarbonat wie beim Glühen nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren pflegt alles etwa vorhandene Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt zu werden.

1) *Zinnchlorürmethode.* Dieselbe beruht auf der Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorürlösung von bekanntem Wirkungswerthe, wobei die in Folge des Chloridgehalts gelbe Eisenlösung farblos wird. Es ist also erforderlich, dass der zu bestimmende Eisengehalt als Chlorid in der Lösung zugegen ist; und es eignet sich deshalb, wie schon bemerkt wurde, diese Methode ganz besonders für diejenigen Erze, deren Eisengehalt bereits als Oxyd vorhanden ist und mithin bei der Behandlung mit Salzsäure als Chlorid gelöst wird. Da die Färbung einer Lösung durch Eisenchlorid weit stärker in einer heissen als in einer kalten Lösung hervortritt, so muss die Eisenlösung bis zum Sieden erhitzt werden. Dennoch ist es ziemlich schwierig, den Zeitpunkt genau zu erkennen, wo die Reaction ohne einen Ueberschuss der Zinnlösung beendet ist, um so mehr, da die Einwirkung der letzteren nicht sehr rasch vor sich geht. Man thut daher wohl, mit Hülfe einer zweiten

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang 18, Seite 1130.
[2]) In allen grösseren Handlungen chemischer Geräthe käuflich.

Maassflüssigkeit den etwa verbrauchten Ueberschuss von Zinnchlorürlösung zu ermitteln und in Abzug zu bringen; hierzu gebraucht man eine Lösung von Jod in Jodkalium, welche, so lange die mit Stärkelösung versetzte Eisenlösung noch überschüssiges Zinnchlorür enthält, auf die Stärke ohne Einwirkung bleibt, sobald aber alles Chlorür verschwunden ist, die bekannte tiefblaue Färbung hervortreten lässt.

Zur Bereitung der Jodlösung werden etwa 20 g käufliches Jodkalium in 1 Liter Wasser, dann in dieser Jodkaliumlösung 10 g reines Jod gelöst [1]). Der Titer dieser Flüssigkeit lässt sich erst nach Bereitung der Zinnchlorürlösung ermitteln. Zu letzterem Zwecke erhitzt man reines Zinn (Bankazinn) in einer alten Porcellanschale über einer Gas- oder Spiritusflamme bis zum völligen Schmelzen, entfernt dann die Lampe und zerreibt das Zinn mit einem Porcellanpistill, bis es starr geworden ist, wodurch es in feine Körnchen zertheilt wird. Von diesem Zinn behandelt man eine überschüssige Menge in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (gewöhnliche reine Salzsäure) in mässiger Wärme so lange, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, giesst die entstandene concentrirte Lösung von dem zurückbleibenden ungelösten Zinn ab, verdünnt sie mit etwa der neunfachen Menge verdünnter Salzsäure (1 Thl. Salzsäure auf 2 Thle. Wasser) und bringt die nunmehr zur Benutzung fertige Lösung, um sie vor Oxydation durch atmosphärische Luft zu schützen, in den von Fresenius angegebenen Apparat Fig. 141. *a* ist die Flasche zur Aufnahme der Zinnchlorürlösung. Da die Aufstellung und Verdichtung des Apparates immerhin einige Umstände erfordert, ist es zweckmässig, eine so geräumige Flasche zu wählen, dass ihr Inhalt auf etwa 1 Jahr ausreicht, also von mindestens 5 Liter Fassungsraum. *c* ist ein Gefäss mit Salzsäure, in welche der mit Marmorstückchen gefüllte, und an seiner tiefsten Stelle mit kleiner Oeffnung versehene Kolben *d* vermittelst der umgegossenen Gypsplatte *h* frei eingehängt ist. *f* ist eine Heberröhre zur Entnahme der Zinnchlorürlösung, bei *g* durch einen Quetschhahn verschliessbar. Wenn die Flasche *a* mit der Maassflüssigkeit gefüllt ist, wird der Kork aufgesteckt, der Quetschhahn *g* geöffnet, das Rohr *f* durch Einblasen von Luft bei *h* mit Lösung gefüllt und dann der Quetschhahn wieder geschlossen. Nun legt man den Kohlensäureapparat *c* vor und lüftet den Kork der Flasche *a* ein wenig, um die über der Zinnlösung stehende atmosphärische Luft durch eintretende Kohlensäure verdrängen zu lassen. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Flasche *a* wieder geschlossen und es muss nunmehr, wenn Alles dicht ist, die im Kolben *d* befindliche Salzsäure durch den Druck der sich entwickelnden Kohlensäure vollständig aus *d* nach unten herausgedrückt werden, so dass die Kohlensäureentwickelung aufhört; öffnet man dagegen den Hahn *g*, um Lösung zu entnehmen, so tritt sofort wieder Säure nach *d* und die ausfliessende Lösung in der Flasche wird

[1]) Das Jodkalium dient hierbei lediglich als Lösungsmittel für das Jod.

durch nachströmende Kohlensäure ersetzt. — Von dieser Zinnchlorürlösung lässt man aus einer Bürette (am bequemsten Quetschhahnbürette nach Mohr mit Erdmann'schem Schwimmer) genau 2 ccm in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit ca. 5 ccm Wasser, setzt einige Tropfen Stärkelösung hinzu [1]) und tröpfelt aus einer zweiten Bürette (am geeignetsten hierfür finde ich eine Hahnbürette; Quetschhahnbüretten sind nicht anwendbar) von der Jodlösung hinzu, bis ein Tropfen die ganze Flüssigkeit dauernd blau färbt. Nun liest man ab, ermittelt durch Division, wie viele Cubikcentimeter der Zinnchlorürlösung durch 1 ccm Jodlösung angezeigt werden, und notirt diesen Titer der Jodlösung an der Flasche. Bei richtiger Concentration der Zinnchlorürlösung wird 1 ccm Jodlösung annähernd 0,20 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen; eine vorläufige Prüfung des Concentrationsgrades empfiehlt sich, bevor der Zinnchlorürapparat vollständig zusammengestellt ist. Nun löst man zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 10,04 g Blumendraht (in den Eisenhandlungen unter diesem Namen käuflich), welcher ziemlich genau 0,4 Proc. fremde Bestandtheile, also 99,6 Proc. reines Eisen enthält, so dass jene 10,04 g Draht 10,00 g reinem Eisen entsprechen, in 120 ccm Salpetersäure von 1,18 specif. Gew. in einem geräumigen Kolben auf, erwärmt einige Zeit, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, spült dann den Inhalt in eine Porcellanschale, dampft auf dem Sandbade bis zur völligen Trockne ein (wobei man gegen Ende des Eindampfens durch unausgesetztes Rühren ein Spritzen der Flüssigkeit verhütet) und erhitzt

Fig. 141.

[1]) Die Stärkelösung bereitet man, indem man gepulvertes Stärkemehl mit ca. 100 Thln. Wasser vermischt, unter stetem Umrühren bis zum Kochen erhitzt, dann erkalten lässt und klar abgiesst. Man setze während des Kochens eine kleine Menge Salicylsäure hinzu, wodurch die Haltbarkeit der Lösung gesteigert wird, und hebe sie in wohl verstöpselter Flasche auf. Sobald sie anfängt säuerlich zu riechen, muss die Flasche sorgfältig gereinigt und die Lösung durch frische ersetzt werden.

den Rückstand schliesslich eine Stunde lang auf einer glühenden Eisenplatte zur Zerstörung der Nitrate und Oxydation des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs, wobei man zweckmässig die Schale durch eine aufgelegte Porcellanplatte lose bedeckt hält. Nachdem die Schale abgekühlt ist, fügt man 100 ccm concentrirte Salzsäure (1,19 specif. Gew.) zu dem Inhalte derselben, erwärmt unter fleissigem Umrühren, bis alles Eisenoxyd sich gelöst hat, dampft im Wasserbade bis fast zur Trockne ein (zur Entfernung der etwa noch zurückgebliebenen Reste von Salpetersäure), fügt abermals 40 bis 50 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, erwärmt noch einige Zeit, verdünnt in der Schale mit etwa 150 ccm Wasser (wobei alles Eisensalz sich vollständig lösen muss, widrigenfalls es an Salzsäure fehlt), lässt abkühlen, spült die Flüssigkeit in eine Literflasche und verdünnt bis zur Marke. Diese Normaleisenlösung bewahrt man in einer gut verstöpselten Flasche auf. Um mit Hülfe derselben die Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu bewirken, nimmt man mit einer Pipette 50 ccm heraus (enthaltend 0,500 g Eisen), verdünnt mit der gleichen bis doppelten Menge Wasser und erhitzt in einem Becherglase auf Siedhitze. Dann lässt man aus einer Bürette von der Zinnchlorürlösung unter Umrühren zutröpfeln, bis die gelbliche Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist, notirt die verbrauchte Menge der Zinnchlorürlösung, kühlt ab, setzt etwas Stärkelösung, dann aus einer Bürette von der titrirten Jodlösung zu, bis die Stärkereaction bleibend erscheint. Aus der verbrauchten Menge der Jodlösung berechnet man zuerst die überschüssig zugesetzte Menge Zinnchlorür (welche bei einiger Aufmerksamkeit höchstens einige Zehntel Cubikcentimeter betragen kann), zieht diese von der gesammten verbrauchten Menge Zinnchlorür ab und erhält so den Nettobedarf an Zinnchlorürlösung, um 0,5 g Eisen nachzuweisen. Eine einfache Division giebt wieder den Titer der Zinnchlorürlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei richtiger Concentration annähernd 0,02 g).

Von Zeit zu Zeit — etwa jeden Monat — wird man mit Hülfe der vorhandenen Normaleisenlösung den Titer der Zinnchlorürlösung prüfen, da trotz sorgfältigster Aufbewahrung derselben eine geringe Veränderung des Titers stattzufinden pflegt.

Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man 1 g Erz in concentrirter Salzsäure (vergl. die Bemerkungen auf S. 413), verdünnt, ohne die ungelöst gebliebene Kieselsäure abzufiltriren, mit Wasser auf etwa 150 ccm, erhitzt zum Sieden und kann nun, wenn das Erz oxydulfrei war — also bei Untersuchung von Roth- und Brauneisenerzen — ohne Weiteres mit dem Zusatze der Zinnchlorürlösung beginnen. Enthielt das Erz dagegen Oxydul (Spathe, Sphärosiderite, Magneteisenerze), so ist eine zuvorige vollständige Ueberführung desselben in Chlorid erforderlich, welche durch Zusatz von Kaliumchlorat, Einleiten von Chlor, Zusatz von Bromwasser oder von Kaliumpermanganat bewirkt werden kann. In jedem Falle muss durch längeres Kochen für vollständige Zer-

setzung beziehentlich Verflüchtigung jedes Ueberschusses des Oxydationsmittels gesorgt und vor der Titrirung eine Prüfung mit Kaliumeisencyanid angestellt werden, ob die Ueberführung in Chlorid vollständig beendet ist. Das hierauf folgende Verfahren ist dasselbe wie bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösnng: man setzt zu der kochend heissen Lösung Zinnchlorür bis zur Entfärbung, kühlt ab, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung zurück. Aus der verbrauchten Menge Zinnchlorürlösung erhält man den Eisengehalt der Lösung.

2) *Kaliumbichromatmethode.* Durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat, deren Wirkungswerth bekannt ist, zu der Erzlösung wird vorhandenes Eisenchlorür in Eisenchlorid umgewandelt. Es ist also erforderlich, sofern die Lösung vorher Eisenchlorid enthält (ganz wird dieses niemals fehlen, da fast kein Erz ganz frei ist von Eisenoxyd), dasselbe in Chlorür überzuführen. Beim Titriren lässt sich aus der Farbe der Lösung die Endreaction nicht erkennen, da das sich bildende Chromchlorid die Flüssigkeit von Anfang an grün färbt; man muss daher von Zeit zu Zeit einen Tropfen herausnehmen und mit Kaliumeisencyanidlösung auf noch vorhandenes Eisenchlorür prüfen. Wenn die Ausführung der Untersuchung hierdurch etwas schwerfälliger sich gestaltet als bei Anwendung anderer Maassflüssigkeiten, so fällt dieser Umstand doch keineswegs so schwer ins Gewicht, wie man, ohne die Methode geübt zu haben, vielleicht annehmen dürfte.

Zur Darstellung der Maassflüssigkeit benutzt man käufliches reines Kaliumbichromat. Um den Feuchtigkeitsgehalt desselben auszutreiben, schmilzt man es bei möglichst niedriger Temperatur in einem Porcellantiegel, giesst es in eine kleine etwas angewärmte Porcellanschale aus und lässt es im Exsiccator erkalten, wobei es zu Pulver zerfällt. Hiervon wägt man 14,761 g ab und löst dieselben in Wasser zu genau 1 Liter Flüssigkeit auf. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0168 g Eisen [1]). Empfehlenswerth ist es, zur genaueren Erkennung der Endreaction noch eine zweite Maassflüssigkeit in zehnfacher Verdünnung zu bereiten, welche 1,476 g Bichromat in 1 Liter Flüssigkeit enthält und von welcher 1 ccm 0,00168 g Eisen nachweist.

Das zu untersuchende Erz (0,5 bis 1,0 g) wird, wie gewöhnlich, in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung, ohne filtrirt zu werden, zum Sieden erhitzt, dann zur Reduction des vorhandenen Eisenchlorids vorsichtig mit so viel Zinnchlorürlösnng (deren Menge nicht bestimmt zu werden braucht) versetzt, bis die Flüssigkeit farblos wird. Man kühlt

[1]) Besser noch ist es, den Titer unmittelbar durch einen Versuch zu bestimmen. Als Normaleisenlösung kann man die für die Zinnchlorürmethode bereitete Normallösung benutzen, indem man sie ebenso behandelt als bei der Eisenbestimmung in Erzen vermittelst der Bichromatmethode.

vollständig ab und fügt, um das etwa überschüssig zugesetzte Zinnchlorür zu zerstören, 5 bis 10 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu. War man beim Zusatze des Zinnchlorürs vorsichtig gewesen, so darf hierbei eine nicht sehr starke Trübung entstehen; bildet sich ein starker weisser Niederschlag, so hatte man zu viel Zinnchlorürlösung gebraucht und bekommt leicht falsche Ergebnisse.

Nun beginnt der Zusatz der Bichromatlösung aus einer Hahn- oder Ventilbürette. Auf der Oberfläche eines weissen Porcellantellers hat man zuvor mit Hülfe eines Glasstabes eine grössere Anzahl Tropfen von Kaliumeisencyanidlösung vertheilt, um im Stande zu sein, rasch den Verlauf der Reaction zu verfolgen; ein daneben stehendes grösseres Becherglas mit Wasser dient zum Abspülen des Glasstabes, mit dem man die Probetropfen aus der Erzlösung entnahm. Man lässt aus der Bürette etwas Bichromatlösung zu der Erzlösung tropfen, rührt gut um, entnimmt mit einem feinen Glasstabe einen schwachen Tropfen der letzteren und vereinigt ihn auf dem Porcellanteller mit einem der Kaliumeisencyanidtropfen. Blaufärbung zeigt noch vorhandenes Eisenchlorür an; der Zusatz von Bichromat muss fortgesetzt und die Tüpfelprobe wiederholt werden. Wird die Blaufärbung schwach, so geht man zweckmässig zu der in einer zweiten Bürette befindlichen verdünnten Bichromatlösung über. Man fährt mit dem Zusatze derselben so lange fort, bis mehrere Tropfen der Erzlösung mit einem Tropfen der Kaliumeisencyanidlösung vereinigt auch nach einigen Secunden keine Blaufärbung, sondern deutliche Braunfärbung hervorrufen, liest die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab und berechnet daraus die Menge des Eisens.

3) *Chamäleonmethode.* Bei Zusatz einer Chamäleonlösung (Kaliumpermanganatlösung) zu einer Lösung, welche Eisenoxydul (Chlorür) nebst freier Säure enthält, wird das Eisen sofort zu Oxyd oxydirt, und die rothe Chamäleonlösung entfärbt [1]); sobald die Oxydation des Eisens beendet ist, färbt ein Tropfen der Chamäleonlösung die Flüssigkeit deutlich roth. Man ist also im Stande, mit grosser Schärfe die Beendigung der Reaction zu erkennen und, wenn der Wirkungswerth der Chamäleonlösung bekannt ist, den als Eisenoxydul in der Lösung zugegen gewesenen Eisengehalt zu berechnen.

Zur Herstellung der Maassflüssigkeit löst man etwa 5 g des käuflichen, vor Staub geschützten Salzes in 1 Liter Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht ungefähr 0,0085 g metallischem Eisen; eine Berechnung des Titers, wie bei der Bichromatmethode, ist jedoch nicht zulässig, sondern man muss durch besonderen Versuch denselben ermitteln und etwa alle 4 bis 6 Wochen prüfen. Bewahrt man die Lösung an einem

[1]) In schwefelsaurer Lösung ist der Vorgang folgender:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

dunkeln Orte und in gut verstöpselter Flasche auf, so dass sie vor Einwirkung von Staub und anderen organischen Körpern geschützt ist, so hält sie sich oft Monate lang unverändert. Wegen der Einwirkung der Chamäleonflüssigkeit auf alle organischen Körper lassen sich Quetschhahnbüretten bei ihrer Benutzung nicht anwenden. Am bequemsten sind in $^1/_{10}$ ccm getheilte Geissler'sche Ventilbüretten von 50 ccm Inhalt.

Die Titerstellung der Chamäleonlösung lässt sich in verschiedener Weise bewirken. Am nächsten liegend ist die Anwendung metallischen Eisens. Man benutzt jenen schon bei der Zinnchlorürmethode erwähnten Blumendraht mit 99,6 Proc. Fe, nachdem man ihn durch Abreiben mit Schmirgel- und Fliesspapier vollständig von Oxyden und Schmutz gereinigt hat. Da die Auflösung bei Luftabschluss bewirkt werden muss, bedient man sich zweckmässiger Weise des in Fig. 142 abgebildeten kleinen

Fig. 142.

Apparats [1]). Der Kolben *a* fasst 250 ccm und ist am Halse mit Marke versehen. In denselben bringt man 1 bis 1,2 g des Eisendrahts, dann etwa 100 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5); der kleine Kolben *c* enthält ungefähr 30 ccm ausgekochtes Wasser, durch welches das sich entwickelnde Gas austreten muss. Nach Zusammensetzung des Apparates erhitzt man die Flüssigkeit in *a* bei geöffnetem Quetschhahn *b* allmälig zum Sieden. Nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten pflegt der Draht vollständig gelöst zu sein, was man an dem Aufhören der Gasentwickelung erkennt. Man entfernt die Flamme, schliesst den Quetschhahn für einige

[1]) Aus Fresenius, Quant. Analyse.

Secunden [1]) und lässt dann durch vorsichtiges Wiederöffnen desselben Wasser aus *c* nach *a* übertreten, bis dasselbe die Marke erreicht. Da das ursprünglich in *c* befindliche Wasser nicht ausreicht, den Kolben *a* zu füllen, muss man für rechtzeitiges Nachfüllen Sorge tragen, ehe die Luft in das Rohr eintreten kann. Dadurch, dass man zuerst mit wenig Wasser in *c* die Absperrung bewirkt, erreicht man den Zweck, die mit den Dämpfen von *a* nach *c* etwa übergeführten kleinen Mengen der Eisenlösung wieder vollständig nach *a* zurückzuführen.

Man lässt, wenn *a* bis zur Marke gefüllt ist, bis zur Normaltemperatur abkühlen, öffnet dann den Verschluss, füllt eine der stattgehabten Raumverminderung der Lösung entsprechende Menge Wasser nach, mischt den Inhalt gut durch, lässt die Flocken ungelöst gebliebenen Kohlenstoffs absitzen und nimmt für jeden anzustellenden Versuch 50 ccm der Lösung mit einer Pipette heraus. In einem Becherglase verdünnt man die Probe mit etwa der dreifachen Menge Wasser, worauf der Zusatz der Chamäleonlösung aus einer Bürette unter stetem Umrühren der Flüssigkeit beginnt. Anfänglich verschwindet die rothe Farbe der Tropfen sogleich, später langsamer, bis plötzlich eine Rosafärbung die Flüssigkeit durchdringt. Man schliesst sofort die Bürette und liest die verbrauchten Cubikcentimeter ab. Sollte während des Versuchs die Eisenlösung eine bräunliche Trübung annehmen, so setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure zu, worauf dieselbe verschwindet. Zu bemerken ist ferner, dass nach einigem Stehen die roth gefärbte Flüssigkeit durch Reduction der Uebermangansäure wieder farblos zu werden pflegt (um so rascher, je saurer die Lösung ist), ohne dass ein erneuter Zusatz der Maassflüssigkeit gegeben werden darf. Man dividirt nun mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit in das Gewicht des benutzten reinen Eisens (gleich 0,996 mal dem Gewichte des abgewogenen Drahts) und erhält so den Titer der Chamäleonlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird.

Rascher noch als durch Eisendraht lässt sich die Titerstellung der Chamäleonlösung durch Oxalsäure bewirken. Dieselbe wird in warmer schwefelsäurehaltiger Lösung durch Chamäleonflüssigkeit rasch und vollständig zu Kohlendioxyd oxydirt: $5(H_2C_2O_4 + 2H_2O) + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10H_2O$. Berechnet man die Gewichtsverhältnisse dieses Vorganges und vergleicht sie mit denen bei der Titerstellung durch metallisches Eisen, so findet man, dass 9 Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure genau dieselbe Menge Chamäleonlösung entfärben wie 8 Theile metallisches Eisen, dass man daher die verbrauchte Menge Oxalsäure nur mit $^8/_9$ zu multipliciren hat, um die äquivalente Eisenmenge zu finden. Da die käufliche Oxalsäure nie ganz

[1]) Bei zu langer Absperrung kann der sich mehr und mehr abkühlende Kolben *a* durch den Atmosphärendruck plötzlich zertrümmert werden.

rein ist, reinigt man dieselbe, indem man sie in warmem Wasser bis zur vollständigen Sättigung auflöst, dann das Gefäss zur raschen Abkühlung in kaltes Wasser stellt und unausgesetzt rührt. Die sich ausscheidenden feinen Krystalle werden zum Abtropfen auf einen Glastrichter gebracht und zur völligen Trocknung auf Fliesspapier in gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgebreitet. Man bewahrt sie an einem nicht zu warmen Orte in einem gut verschlossenen Glase auf. Da sie gewöhnlich noch kleine Mengen Wasser eingeschlossen enthalten, welche auch beim Trocknen nicht entfernt werden, empfiehlt es sich, durch einen vergleichenden Versuch mit Eisenlösung, welche in der oben beschriebenen Weise dargestellt wird, ihren Wirkungswerth festzustellen. Gewöhnlich wird der Gehalt an reiner Oxalsäure ungefähr 99 Proc. betragen.

Von dieser Oxalsäure löst man 1 bis 1,2 g in einem Messkolben von 250 ccm Inhalt in Wasser auf, verdünnt bis zur Marke, nimmt mit einer Pipette für jeden anzustellenden Versuch 50 ccm heraus, verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser, fügt 6 bis 8 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf ungefähr 60° C. und lässt dann die Chamäleonlösung eintropfen. Anfänglich verliert sich die Färbung erst nach einigen Secunden, ist die Reaction aber einmal im Gange, so verschwindet jeder Tropfen rasch, bis plötzlich ein Tropfen die ganze Flüssigkeit rosa färbt und dadurch die Beendigung der Reaction anzeigt. Damit die Flüssigkeit während des Versuchs nicht abkühle (in welchem Falle die Einwirkung der Chamäleonlösung verlangsamt und man leicht zu Trugschlüssen verleitet wird), muss der Zusatz der Maassflüssigkeit in möglichst kurzer Zeit bewirkt werden.

Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man, wie früher beschrieben, 0,5 bis 0,8 g des zu untersuchenden Erzes in concentrirter Salzsäure, entfernt allzu grossen Säureüberschuss durch Abdampfen, verdünnt mit etwas Wasser und reducirt zunächst das anwesende Eisenchlorid durch Stückchen eisenfreien Zinks, welche man zweckmässig in einem kleinen durchlöcherten Platinschälchen in die Flüssigkeit einhängt. Sollte während der Reduction die Säure verbraucht werden und demgemäss die Gasentwickelung aufhören, so fügt man einige Cubikcentimeter Schwefelsäure hinzu. Erwärmen der Flüssigkeit befördert den Reductionsprocess. Derselbe wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit farblos ist und ein kleiner Tropfen derselben einen auf einen Porcellandeckel gebrachten Tropfen Kaliumsulfocyanidlösung nur noch schwach oder gar nicht mehr röthlich färbt [1]). Man entfernt dann das überflüssige

[1]) Da die Rothfärbung (Reaction des Eisenchlorids oder Eisenoxyds) nur in saurer Lösung erfolgt, darf man nicht zu reichliche Mengen Sulfocyanidlösung anwenden; wenn keine Rothfärbung eintritt, prüfe man durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure, ob nicht Säuremangel die Ursache ist.

Die weit rascher verlaufende Reduction des Eisenchlorids durch Zinnchlorürlösung und Zerstörung des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs durch Quecksilberchlorid (wie bei der oben beschriebenen Kaliumbichromatmethode) ist hier

Zink aus der Lösung, spült es zur Vermeidung von Verlusten sorgfältig ab und kühlt die Lösung rasch ab. Zu derselben fügt man zunächst 20 ccm einer Lösung von Mangansulfat, welches durch Auflösen von 200 g des käuflichen Salzes in 1 Liter Wasser bereitet wird. Man verhütet dadurch die Chlorentwickelung beim Titriren der salzsauren Lösung mit Chamäleon [1]) und umgeht auf diese Weise die umständlichere Bereitung einer schwefelsauren Lösung (viele in Salzsäure gut lösliche Eisenerze lösen sich nur äusserst schwierig in Schwefelsäure). Alsdann titrirt man sofort mit der Chamäleonlösung, bis Rothfärbung erfolgt und berechnet aus der verbrauchten Menge derselben den Eisengehalt.

Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul in demselben Erze. Obgleich es sich in den meisten Fällen nur darum handeln wird, den Gesammteisengehalt eines Erzes zu bestimmen ohne Rücksicht darauf, welche Mengen desselben als Oxyd und welche als Oxydul zugegen sind, so kann es mitunter doch wünschenswerth sein, das Verhältniss beider Oxydationsstufen zu einander festzustellen. Der Weg hierfür ergiebt sich aus dem Vorhergehenden. Man kann zwei Proben bei Luftabschluss lösen [2]), in der einen den Eisenoxydgehalt durch die Zinnchlorürmethode, in der anderen den Oxydulgehalt durch die Bichromat- oder Chamäleonmethode bestimmen; oder — noch bequemer — man bestimmt in einer Probe, welche wie gewöhnlich gelöst wird, den Gesammteisengehalt, in der anderen, welche bei Luftabschluss gelöst wird, den Oxydulgehalt.

Bestimmung des Mangans. Obgleich das Mangan bei der vollständigen Analyse eines Erzes auch gewichtsanalytisch neben den übrigen Bestandtheilen bestimmt werden kann (siehe unten Gesammtanalyse S. 433), so sind bei der Wichtigkeit, welche ein Mangangehalt für gewisse Zwecke des Eisenhüttenbetriebes besitzt (Darstellung von Eisenmanganen, Spiegeleisen, Thomasroheisen u. a. m.), doch die Fälle nicht selten, wo die Aufgabe vorliegt, möglichst rasch den Mangangehalt allein zu bestimmen. Auch dann, wenn eine vollständige Untersuchung eines Eisen- oder Manganerzes beabsichtigt ist, kann, sofern der Mangangehalt desselben beträchtlich ist, eine Alleinbestimmung des Mangans in besonderer Probe in Rücksicht auf den Umstand zweckmässig sein, dass die Schwierigkeit, durch gewichtsanalytische Manganbestimmung genaue Ergebnisse zu erlangen, mit dem Mangangehalte selbst wächst.

Man benutzt für diesen Zweck die Maassanalyse. Von den beiden unten beschriebenen Methoden hat die Pattinson-Methode, welche in

---

nicht anwendbar, weil das sich dabei bildende Quecksilberchlorür reducirend auf Chamäleonlösung einwirkt.

[1]) Durch Cl. Zimmermann zuerst nachgewiesen.

[2]) Am einfachsten in dem a. S. 417, Fig. 142 abgebildeten Apparate. In den Kolben *a* bringt man, ehe man die Säure eingiesst, etwas Mononatriumcarbonat, um die Luft auszutreiben.

3 Stunden durchführbar ist, den Vortheil, auch bei verhältnissmässig geringem Mangangehalte des Erzes anwendbar zu sein; und verdient aus diesem Grunde überall da den Vorzug, wo häufige Manganbestimmungen in Erzen mit sehr abweichenden Mangangehalten angestellt werden. Volhard's Methode erfordert bei Erzuntersuchungen nicht mehr Zeit als die Pattinson'sche, liefert sehr genaue Ergebnisse und ist mit ausserordentlich einfachen Hülfsmitteln durchführbar. Eine titrirte Chamäleonlösung, wie sie für die Eisenbestimmung benutzt wird, und Zinkoxyd sind ausser den üblichen Lösungsmitteln die einzigen erforderlichen Reagentien. Für Untersuchung von Erzen, deren Mangangehalt nur wenige Procente beträgt, ist sie jedoch weniger als die Pattinsonmethode geeignet [1]).

Pattinson's Manganbestimmung. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Mangans als Mangandioxyd aus neutraler Lösung, Reduction und Auflösen des Niederschlages durch Behandeln mit saurer Eisenoxydullösung, deren Eisenoxydulgehalt bekannt ist, und Ermittelung der zur Reduction nach der Formel $MnO_2 + 2FeO = MnO + Fe_2O_3$ verbrauchten Eisenmenge aus der Differenz durch maassanalytische Bestimmung des in der Lösung rückständig gebliebenen Eisenoxyduls, woraus sich alsdann durch Rechnung die Menge des Mangans ergiebt.

Damit der Manganniederschlag genau die Zusammensetzung MnO_2 besitze, ist es nothwendig, dass die zu untersuchende Lösung mindestens halb so viel Eisen (als Chlorid) enthalte wie Mangan; bei Untersuchung von wirklichen Eisenerzen wird dieser Bedingung in vollem Umfange ohne Weiteres genügt; bei Untersuchung von eigentlichen Manganerzen dagegen ist es erforderlich, den Eisengehalt der Lösung, welche nach der unten gegebenen Vorschrift bereitet wird, durch Hinzufügen von mangan-freier Eisenchloridlösung der obigen Vorschrift entsprechend anzureichern.

An Reagentien sind erforderlich: 1) Eine Lösung von Calciumhypochlorit, dargestellt durch Behandeln von 15 g käuflichem Chlorkalk (Bleichkalk) mit 1 Liter destillirtem Wasser in der Kälte, worauf die Lösung durch ein Filter von dem ungelösten Rückstande abgegossen und in gut verstöpselter Flasche aufbewahrt wird.

2) Calciumcarbonat, dargestellt durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit Natriumcarbonat bei circa 80° C., wobei ein geringer Ueberschuss von Chlorcalcium in der Lösung zurückbleiben muss, Auswaschen des Niederschlages durch Decantation und Trocknen.

3) Saure Eisenvitriollösung, dargestellt durch Auflösen von 50 g krystallisirtem Eisenvitriol in einem Gemische von 250 g englischer Schwefelsäure und 750 g Wasser.

---

[1]) Literatur, sonstige Methoden für Manganbestimmung in Erzen betreffend: „Stahl und Eisen" 1884, S. 702 (N. Wolff); 1885, S. 782 (Reinhardt); 1886, S. 150 (Reinhardt); Berg- und Hüttenm. Zeitung. Bd. 40, S. 425 (Särnström); Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen, Bd. 31, S. 229 (Schöffel und Donath).

4) Chamäleonlösung, wie sie zur Eisenbestimmung benutzt wird (vergleiche Seite 418) und deren Titer auf Eisen in der früher beschriebenen Weise bestimmt ist. Man multiplicirt den Eisentiter, d. h. die durch 1 ccm der Lösung nachgewiesene Eisenmenge mit 0,491, um sogleich den Titer auf Mangan für die in Rede stehende Methode zu erhalten.

Ausführung. In einem Becherglase von 400 bis 500 ccm Inhalt löst man von Manganerzen 0,1 bis 0,2 g, von manganreichen Eisenerzen (z. B. Spatheisensteinen) 0,5 g, von manganärmeren 1 bis 2 g in möglichst wenig Salzsäure auf (bei Gegenwart organischer Substanz nach vorausgegangenem Glühen, bei eisenoxydulhaltigen Erzen unter Zusatz von Salpetersäure), dampft zur Vertreibung der überschüssigen Säure im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein und setzt zu dem Rückstande behutsam nur so viel kaltes Wasser, dass das Eisenchlorid sich mit gelber Farbe löst. Enthält das Erz wenig Eisen bei viel Mangan, so fügt man vor dem Eindampfen so viel manganfreie Eisenchloridlösung hinzu, dass der Eisengehalt mindestens halb so gross als der Mangangehalt ist. In die kalte Lösung bringt man nun, ohne dieselbe zu filtriren, nach und nach unter stetem Umrühren so viel Calciumcarbonat, bis die Lösung eine braune Färbung angenommen hat und das Eisen sich auszuscheiden beginnt, alsdann 50 bis 60 ccm der Calciumhypochloridlösung; hierauf setzt man rasch kochendes Wasser hinzu, bis das Becherglas fast gefüllt ist und die Flüssigkeit eine Temperatur von mindestens 70° C. angenommen hat[1]), endlich Calciumcarbonat nach und nach in kleinen Mengen unter stetem Umrühren der Flüssigkeit so lange, bis am Boden des Glases ein deutlicher Ueberschuss des Calciumcarbonats sichtbar wird, welcher auch bei längerem Umrühren nicht verschwindet. Ein allzu grosser Ueberschuss ist jedoch zu vermeiden. Man rührt die Flüssigkeit, welche deutlich nach Chlor riechen muss, noch einige Zeit um, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat und lässt den entstehenden Niederschlag, welcher alles Eisen und Mangan enthält, absitzen. Sollte durch Bildung von Uebermangansäure die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rosa gefärbt sein, so setzt man einige Tropfen Alkohol hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Färbung verschwunden ist. Zum Filtriren benutzt man ein möglichst kleines Filter; dasselbe soll nur so gross sein, dass der Niederschlag auf demselben Platz findet. Die Erfüllung dieser Bedingung ist für die Erlangung genauer Ergebnisse von Wichtigkeit. Zuerst lässt man einige Cubikcentimeter der klaren Flüssigkeit durch das Filter in ein Probirröhrchen laufen, fügt etwas Chlorammoniumlösung, dann einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, um zu prüfen, ob alles Mangan gefällt sei. Bleibt die Probe auch nach einigen Mi-

[1]) Damit das Becherglas nicht zerspringe, giesse man das kochende Wasser nicht an den Wänden desselben hinunter, sondern in die Mitte, wo es sich sofort mit der vorhandenen Lösung mischt.

nuten klar [1]), so filtrirt man vollständig und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem oder kaltem Wasser so lange aus, bis eine in ein Probirröhrchen gebrachte Probe des Filtrats (1 bis 2 ccm), nachdem sie durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, durch Zusatz eines Tropfens von mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung auch nach einigem Stehen nicht mehr blau gefärbt wird (Abwesenheit freien Chlors). Diese Probe muss mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden. Theilchen des Niederschlages, welche fest am Glase haften, wäscht man im Glase selbst aus, ohne sie zu entfernen. Nach beendigtem Auswaschen (dasselbe pflegt selten längere Zeit als 30 Minuten bis 1 Stunde zu beanspruchen) bringt man den Niederschlag sammt Filter in das vorher zur Lösung und Fällung benutzte Becherglas und misst mit einer Pipette 25 bis 50 ccm der Eisenvitriollösung hinzu. Es erfolgt in wenigen Minuten vollständige Lösung unter Reduction des Mangandioxyds zu Manganoxydul. Die Lösung wird mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und nun mit der Chamäleonlösung ebenso wie bei der Eisenbestimmung titrirt. Die Anwesenheit des Filters beeinträchtigt nicht merklich die Richtigkeit der Bestimmung, nur hüte man sich so viel als thunlich, dasselbe zu Brei zu zerrühren. In einem zweiten Becherglase titrirt man nun eine ganz gleiche Menge der Eisenvitriollösung, wie zum Auflösen des Niederschlages benutzt wurde; der Unterschied in der Menge der verbrauchten Chamäleonflüssigkeit ergiebt diejenige Menge Eisen, welche zur Reduction des Mangandioxyds verbraucht worden war und somit auch der oben mitgetheilten Beziehung zufolge die vorhandene Menge von Mangan. Für 50 ccm der in oben beschriebener Weise bereiteten Eisenvitriollösung sind etwa 58 ccm der nach S. 418 bereiteten Chamäleonlösung erforderlich [2]).

Volhard's Manganbestimmung. Von dem zu untersuchenden Erze löst man so viel, dass die Lösung 0,3 bis 0,5 g Mangan enthält. Untersucht man also eigentliche Manganerze, so ist 0,6 bis 1 g des Erzes erforderlich, von gerösteten manganreichen Spatheisenerzen wird man 2 bis 3 g, von ungerösteten Spatheisenerzen wie von manganhaltigen Brauneisenerzen, Magneteisenerzen u. s. w. 3 bis 5 g bedürfen.

---

[1]) Enthielt die Flüssigkeit vorher Uebermangansäure, welche durch Alkohol zerstört wurde, so kann natürlich kein Mangan unoxydirt in Lösung geblieben sein, und die Probe ist in diesem Falle entbehrlich. Zeigt dagegen eine Trübung der Probe, dass noch Mangan in Lösung ist, so kann man versuchen, durch Erhitzen der Lösung bis nahe zum Sieden, schwaches Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von noch etwas Calciumhypochloritlösung und Calciumcarbonat dasselbe zu fällen; gerathener dürfte es in den meisten Fällen sein, von vornherein eine zweite Probelösung in Bereitschaft zu halten und dieselbe an Stelle der ersten zu benutzen.

[2]) Durch Aufbewahrung der Eisenvitriollösung bei Luftabschluss, etwa in einem Apparate wie für die Zinnchlorürlösung (Fig. 141, S. 415), würde man die jedesmalige Titrirung derselben umgehen können; doch ist die Zeitersparniss hierbei nicht erheblich.

Das Erz wird in concentrirter Salzsäure, wenn es Eisenoxydul enthält, unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Ist die Zersetzung beendigt, so fügt man für jedes Gramm gelösten Erzes 1;5 bis 2 g concentrirte Schwefelsäure zu der in einer Porcellanschale befindlichen Lösung und dampft alsdann auf dem Sandbade ein, bis die Salzsäure völlig ausgetrieben ist und die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Den Rückstand spült man mit Wasser in eine Literflasche, lässt die Sulfate sich vollständig lösen, neutralisirt die freie Säure der Hauptmenge nach durch Natriumcarbonatlösung und fällt das Eisen durch allmäligen Zusatz von in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Alsdann füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, mischt, lässt etwas absitzen und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in eine trockene Flasche. Für jede anzustellende Probe misst man von dem Filtrate genau 200 ccm in eine Kochflasche, säuert mit 2 bis 4 Tropfen Salpetersäure an und erhitzt zum Sieden. Zu der heissen Lösung setzt man aus einer Bürette Chamäleonlösung, wobei man häufig stark umschüttelt, und fährt mit dem Zusatze fort, bis die über dem entstehenden braunen Niederschlage von Manganhyperoxyd stehende Flüssigkeit eben bleibend roth gefärbt erscheint (Reaction: $3\,MnSO_4 + 2\,KMnO_4 + 7\,H_2O = 5\,MnO_2, H_2O + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$). War der Titer der Chamäleonlösung auf Eisen bekannt, so hat man denselben mit 0,2946 zu multipliciren, um den Titer auf Mangan nach Volhard's Methode zu erhalten.

Eine zweite Probe von 200 ccm behandelt man in derselben Weise.

Bestimmung des Phosphors (beziehentlich auch des Arsens). Von den beiden nachfolgend beschriebenen Methoden ist die als Molybdatmethode bezeichnete in den meisten Fällen die geeignetere, da ihre Durchführung einen um 24 Stunden geringeren Zeitaufwand als die der anderen Methode erfordert, während sie, besonders bei kleinerem Phosphorgehalte, an Zuverlässigkeit dieser nicht nachsteht. Nur wenn der Phosphorgehalt des Erzes ein sehr beträchtlicher oder wenn das Erz stark arsenhaltig ist, empfiehlt sich die Benutzung der Magnesiamethode.

Molybdatmethode (nach Eggertz und Tamm). Man benutzt von phosphorarmen Erzen 5 bis 8 g, von phosphorreicheren 1 bis 2 g. Enthält das Erz organische Substanz, so glüht man dasselbe nach dem Abwägen in einem Porcellantiegel bei dunkler Rothgluth unter Luftzutritt und löst dann in concentrirter Salzsäure. Die Lösung wird am geeignetsten in einem nicht zu grossen Becherglase bewirkt, dann aber spült man den Inhalt in eine Abdampfschale, fügt, wenn das Erz Eisenoxydul enthält, Salpetersäure hinzu und dampft auf dem Sandbade ein. Der Rückstand wird in gelinder Wärme mit concentrirter Salzsäure behandelt (5 bis 6 ccm auf je 1 g Erz), dann mit Wasser versetzt und die Lösung filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Kieselsäure wäscht man mit Wasser aus, das Filtrat und Waschwasser aber engt man in einer Porcellanschale so weit ein, dass ihre Menge für 1 bis 2 g Erz nicht

über 20 ccm, für 8 g Erz nicht über 50 ccm beträgt. In ein Becherglas bringt man alsdann eine der Erzlösung mindestens gleiche Menge Ammoniummolybdatlösung [1]), erwärmt dieselbe auf ungefähr 40° C., giesst die Erzlösung aus der Schale allmälig unter Umrühren zu der Molybdatlösung, spült die Schale mit einer geringen Menge Wasser nach und stellt die Flüssigkeit vier Stunden lang an einen warmen Ort. Ein Filter von nicht über 5 cm Durchmesser wird inzwischen bei 120° getrocknet und alsdann gewogen [2]). Auf dasselbe bringt man den gelben Phosphorniederschlag, nachdem man eine Probe der über demselben stehenden Flüssigkeit durch Zusatz von Molybdatlösung geprüft hat, ob alle Phosphorsäure gefällt ist; das Auswaschen wird mit Wasser, dem man 1 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, bewirkt und so lange fortgesetzt, bis das Durchlaufende keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Möglichste Beschleunigung des Auswaschens (wo es angeht, durch Absaugen) ist wünschenswerth, weil sonst leicht kleine Mengen des Niederschlages wieder in Lösung gehen. Nach beendigtem Waschen trocknet man den Niederschlag sammt dem Filter in einem auf 120 bis 130° C. erwärmten Luftbade während mindestens einer halben Stunde, wobei das Filterpapier eine blaugrüne Färbung annimmt, und wägt dann rasch, da der getrocknete Niederschlag mit Begierde Feuchtigkeit anzieht. 100 Thle. des in dieser Weise getrockneten Niederschlages enthalten 1,64 Thle. Phosphor oder 3,76 Thle. P_2O_5 [3]).

Magnesiamethode (nach Sonnenschein). Die Lösung des Erzes und die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdatlösung erfolgt ganz in derselben Weise wie bei der vorstehend beschriebenen Methode. Enthält das Erz Arsen und soll dasselbe bestimmt werden, so muss schon beim Auflösen Salpetersäure oder Kaliumchlorat zugesetzt werden, um das Arsen in Arsensäure überzuführen; nach Zusatz von Molybdatlösung muss die Flüssigkeit statt vier Stunden mindestens 12 Stunden stehen. Man filtrirt alsdann die Lösung, wäscht den Niederschlag durch Decantiren im Becherglase aus (mit salpetersäurehaltigem Wasser wie bei der Molybdatlösung oder mit einer Lösung von 15 Thln. Ammoniumnitrat in 100 Thln. Wasser), löst ihn, wenn das Filtrat keine Eisenreaction mehr

---

[1]) Um das Anhaften des entstehenden gelben Niederschlages an der Glaswand zu verhüten, empfiehlt es sich, das Becherglas zuvor mit Ammoniak und dann mit reinem Wasser auszuspülen, ohne es mit einem Tuche auszutrocknen.

[2]) Das Trocknen lässt sich ersparen, wenn man den Feuchtigkeitsgehalt der Filter, welcher nur sehr unbedeutenden Schwankungen unterliegt, ein- für allemal ermittelt und in Rechnung stellt. Meistens wird derselbe 5 bis 5½ Proc. von dem Gewichte des ungetrockneten Filters betragen.

[3]) Es möge hierbei ausdrücklich erwähnt werden, dass die Fällung der Phosphorsäure aus salzsaurer statt — wie früher vorgeschrieben wurde — aus salpetersaurer Lösung vollständig zuverlässig ist, sofern man in der beschriebenen Weise verfährt und insbesondere einen grossen Säureüberschuss vermeidet. Sollte sehr viel Säure zugegen sein, so empfiehlt es sich, durch Zusatz von Ammoniak den Ueberschuss abzustumpfen.

erkennen lässt, in Ammoniak auf, filtrirt die Lösung durch das vorher benutzte Filter in ein frisches Becherglas, wobei auch die auf dem Filter befindlichen Theile des Niederschlages sich lösen, und wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak, 3 Thle. Wasser) aus. In der filtrirten kalten Lösung fällt man durch Zutröpfeln von Ammonmagnesiumchloridlösung die Phosphorsäure und Arsensäure aus. Nach vierstündigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser aus. War das Erz frei von Arsen, so wird der Niederschlag getrocknet, vom Filter mit Hülfe eines feinen Pinsels vollständig getrennt[1]), in einem Platintiegel zuerst gelinde, schliesslich stark geglüht und als Magnesiumpyrophosphat (mit 63,96 Proc. Phosphorsäure = 27,95 Proc. Phosphor) gewogen. Enthielt das Erz jedoch Arsen, so wird der noch feuchte Niederschlag in Salzsäure gelöst und in die in einem Kölbchen befindliche Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, während man dieselbe auf etwa 70° C. erwärmt und dann, ohne das Einleiten zu unterbrechen, wieder abkühlen lässt. Schwefelarsen und gewöhnlich etwas Schwefelmolybdän fallen aus. Man lässt den zugestopften Kolben einige Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches die Phosphorsäure enthält, wird zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs und Einengung mit Zusatz von etwas Kaliumchlorat erwärmt und nach dem Erkalten mit noch etwas Ammonmagnesiumchloridlösung und mit Ammoniak in ziemlich reichlichem Ueberschusse versetzt. Den entstehenden Niederschlag behandelt man wie oben beschrieben wurde. Zur Bestimmung des Arsens spritzt man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in ein Bechergläschen, setzt Salzsäure und Kaliumchlorat zu, erwärmt längere Zeit, filtrirt den etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, engt auf eine ganz geringe Menge ein, versetzt mit Ammoniak in reichlichem Ueberschuss, dann mit Ammonmagnesiumchloridlösung und lässt 24 Stunden stehen. Alsdann bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet, entfernt den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, befeuchtet das letztere mit Ammoniumnitratlösung, trocknet es, äschert ein und vereinigt den Rückstand mit dem Niederschlage in einem Porcellantiegel. Zunächst erwärmt man denselben nur im Luftbade auf etwa 130° C., dann zwei Stunden lang auf einem Sandbade, hierauf

[1]) Gelingt die Trennung des Niederschlages vom Filter nicht vollständig, so muss das Filter in kleine Stücke zerschnitten werden, welche man einzeln in der Höhlung eines Platindeckels einäschert, worauf man den Rückstand zu dem im Tiegel befindlichen Niederschlage schüttet. Die Arbeit ist indess ziemlich mühsam, da die Filterkohle nur schwierig verbrennt. Andererntheils kommt in Betracht, dass der auf dem Filter befindliche Niederschlag sehr voluminös ist und dass somit kleine Mengen desselben, welche bei dem Ablösen mit dem Pinsel etwa auf dem Filter zurückbleiben sollten, kaum im Stande sind, merkliche Unterschiede in den Endergebnissen der Analyse hervorzurufen, sofern nur das Filter nicht übermässig gross ist.

stärker auf einer Eisenplatte, schliesslich über der freien Flamme allmälig bis zum Glühen. Der Rückstand besteht aus Magnesiumarsenat mit 48,42 Proc. Arsen.

Schwefel. Derselbe tritt vorwiegend in Sulfiden (Kiesen, Glanzen und Blenden) auf, welche in den Erzen eingesprengt sind; doch sind auch Sulfate (Gyps, Anhydrid u. a.) nicht selten. Zur Bestimmung des *Gesammtschwefelgehalts*, er möge in der einen oder anderen Form auftreten, empfiehlt sich folgende

Methode von Eggertz. Man bereitet sich eine Lösung von 10 g reinem Kaliumchlorat (auf Schwefelsäure zu prüfen) in 200 ccm Wasser, bringt dieselbe in einem geräumigen Becherglase oder Kolben zu 5 g des feingepulverten Erzes, erhitzt zum Sieden und setzt dann nach und nach, während die Flüssigkeit in vollem Kochen erhalten wird, 60 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hinzu. Man kocht nun ununterbrochen $^3/_4$ bis 1 Stunde lang, fügt unter Umständen noch etwas Säure hinzu und verdampft schliesslich im Wasserbade in einer Schale zur Trockne. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure und 30 ccm Wasser befeuchtet, im Wasserbade erwärmt, bis das Eisenchlorid vollständig gelöst ist, hierauf wird die Lösung mit noch etwa 20 ccm Wasser verdünnt und derartig durch ein Filter abgegossen, dass das Ungelöste, welches aus Kieselsäure, unzersetzten Silicaten, aber auch aus Sulfaten des Bleies, Calciums, Baryums und Strontiums bestehen kann, möglichst vollständig in der Schale oder dem Glase zurückbleibt. Man giebt alsdann zu diesem Zurückgebliebenen, bevor es ausgewaschen wird, 5 ccm Salzsäure nebst 15 ccm Wasser und erwärmt damit unter fleissigem Umrühren im kochenden Wasserbade einige Zeit, wobei das vorhandene Calciumsulfat völlig gelöst wird. Nun filtrirt man und wäscht den Rückstand so viel wie möglich, ohne ihn aufs Filter zu bringen, mit warmem Wasser aus, bis das Ablaufende mit Kaliumsulfocyanid oder Kaliumeisencyanür keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Das Filtrat erwärmt man zur Ausfällung der Schwefelsäure auf Siedhitze, setzt 2 bis 4 ccm Baryumchloridlösung hinzu, erhält noch einige Minuten im gelinden Sieden, lässt abkühlen, versetzt zur Abstumpfung der überschüssigen Säure mit etwas Ammoniakflüssigkeit, rührt um und lässt das Ganze mindestens 24 Stunden an einem warmen Orte absitzen. Enthält das Erz Blei, Baryum oder Strontium, so dass Sulfate dieser Metalle sich in dem beim Auflösen des Erzes gebliebenen Rückstande finden, so trocknet man denselben, schmilzt ihn mit seinem fünffachen Gewichte Kaliumnatriumcarbonat, behandelt die Schmelze mit Wasser, leitet, falls Blei zugegen war, zur Ausfällung desselben Kohlendioxyd in die Flüssigkeit, filtrirt, dampft das Filtrat mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, löst in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid wie oben beschrieben.

Die über den erhaltenen Niederschlägen von Baryumsulfat stehende klare Flüssigkeit giesst man so vollständig wie möglich durch ein kleines Filter ab, nachdem man sich durch ferneren Zusatz von Baryumchlorid zu einer kleinen Probe von der vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure überzeugt hat, wäscht dann im Glase durch mehrmaliges Decantiren mit kaltem, schliesslich mit heissem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende durch einen Tropfen Silberlösung nicht mehr getrübt wird, bringt die Niederschläge mit heissem Wasser auf das Filter, trocknet, glüht im Porcellantiegel, nachdem das vom Niederschlage möglichst befreite Filter gesondert eingeäschert ist, und wägt. Sollte das geglühte Baryumsulfat von mitgefälltem Eisenoxyd roth gefärbt sein, so behandle man dasselbe zur Auflösung des Eisenoxyds mit wenig Salzsäure, verdampfe im Wasserbade zur Trockne, setze zum Rückstande noch ein bis zwei Tropfen Salzsäure, dann Wasser, lasse absitzen und filtrire aufs Neue. Lässt jedoch die Farbe des Niederschlages nur auf kleine Spuren von Eisenoxyd schliessen, welche die Richtigkeit des Erfolges nicht erheblich beeinflussen können, so unterlässt man lieber die Trennung in Rücksicht auf den Umstand, dass das Baryumsulfat nicht ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser ist. 100 Theile des geglühten Niederschlages enthalten 34,33 Theile Schwefelsäure = 13,72 Theile Schwefel.

Bestimmung der an Calcium gebundenen oder in Form anderer Sulfate vorhandenen Schwefelsäure. Hierzu wird das Erz mit reiner Salzsäure behandelt, die Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure, nachdem Kieselsäure u. s. w. durch Filtration getrennt sind, in der beschriebenen Weise abgeschieden. Sind unlösliche Sulfate vorhanden, so ergiebt sich die Behandlung derselben aus dem Vorstehenden.

Chrom. Kleine Mengen Chrom gehen beim Behandeln des Erzes mit concentrirter Salzsäure bisweilen in Lösung; der eigentliche Chromeisenstein aber (Chromoxyd-Eisenoxydul, Cr_2FeO_4) ist gewöhnlich weder durch Säuren noch durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat völlig aufschliessbar. Zur Untersuchung eines chromhaltigen Erzes behandelt man 2 bis 5 g desselben im äusserst fein zerkleinerten Zustande zunächst mit concentrirter Salzsäure, um das Lösliche auszuziehen, verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand aus. Derselbe wird getrocknet und, nachdem das Filter eingeäschert ist, mit einer concentrirten Lösung der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumwasserstofffluorid in Wasser vermischt, dann im Platintiegel zur Trockniss eingedampft, hierauf erst gelinde bis zum Aufhören der Dampfentwickelung, dann 45 Minuten lang bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die geschmolzene Masse behandelt man in einer Platinschale mit Salzsäure und dampft mehrmals mit Salzsäure zur Trockne, um die Fluorverbindungen vollständig zu zerstören; alsdann löst man in verdünnter Salzsäure. War das Erz durch das Schmelzen völlig aufgeschlossen, so muss hierbei völlig klare Lösung erfolgen; bleibt ein

schwarzer Rückstand, so muss derselbe abfiltrirt und derselben Behandlung aufs Neue unterzogen werden. Die durch das Aufschliessen erhaltene Lösung vereinigt man mit der beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure entstandenen, neutralisirt dann in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung so weit, bis die Flüssigkeit eben anfängt trübe zu werden und auch bei längerem Umschütteln sich nicht wieder klärt, fügt auf 1 g Erz 1 g Natriumacetat hinzu, erhitzt zum gelinden Sieden und leitet während desselben mindestens 30 Minuten lang Chlorgas ein [1]). Von Zeit zu Zeit fügt man einige Tropfen Natriumcarbonatlösung zur Flüssigkeit, um dieselbe annähernd neutral zu erhalten; bei Beendigung des Einleitens von Chlor steigert man den Zusatz von Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction. Alles Chrom wird hierbei zu Chromsäure oxydirt und bleibt in Lösung; in dem entstehenden Niederschlage finden sich das Eisen, die Thonerde, Mangan (als Hyperoxyd) und die Carbonate des Calciums, Magnesiums u. s. w. [2]). Man wäscht mit heissem natriumacetathaltigem Wasser gut aus und prüft eine kleine Menge des Rückstandes vor dem Löthrohre oder durch Schmelzen mit Salpeter und Soda (S. 405), ob derselbe chromfrei ist. Sollte dieses nicht der Fall und durch ferneres Auswaschen der Chromgehalt nicht auszuziehen sein, so muss der Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Verfahren wiederholt werden; bei ausreichend lange fortgesetztem Einleiten von Chlor jedoch gelingt die Trennung fast immer schon beim ersten Male ganz vollständig. Das chromsäurehaltige Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, dann mit schwefliger Säure (oder doppeltschwefligsaurem Natrium) versetzt und erhitzt, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Durch Ammoniakzusatz und längeres Kochen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, wird das Chromoxyd gefällt, durch heisses Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, im Porcellantiegel geglüht und gewogen.

Den durch Kochen der neutralisirten Lösung erhaltenen Niederschlag von Eisenoxyd u. s. w. kann man in Salzsäure auflösen und zur Bestimmung der betreffenden Körper in der unten beschriebenen Weise (siehe Gesammtanalyse) verwenden.

Das Aufschliessen des Erzes kann statt durch Glühen mit Kaliumwasserstofffluorid auch durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Baryumhydroxyd bewirkt werden. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so muss dieses Verfahren in Anwendung kommen; ein Nachtheil desselben ist jedoch, dass die Platintiegel stark dabei angegriffen werden.

---

[1]) Man reibt 100 g Braunstein und 150 g Kochsalz zusammen, giesst ein erkaltetes Gemisch von 60 ccm englischer Schwefelsäure mit 130 ccm Wasser darüber und erwärmt allmälig in einem mit Abzugsrohr versehenen Kolben.

[2]) War das Erz bleihaltig, so würde auch Bleichromat in den Niederschlag eingehen können. Es ist deshalb in diesem Falle nothwendig, das Blei vorher durch Schwefelwasserstoff (wie unten bei der Gesammtanalyse beschrieben) auszuscheiden.

Titansäure. Man behandelt 3 bis 5 g Erz mit concentrirter Salzsäure, dampft zur Trockne, löst wieder in Salzsäure und Wasser, filtrirt und schliesst den Rückstand durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Zu dem Rückstande fügt man concentrirte Salzsäure, erwärmt damit einige Zeit gelinde, verdünnt mit Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Dieselbe muss sich, nachdem sie mit Wasser rein ausgewaschen wurde, beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung vollständig klar lösen, sofern sie frei ist von Titansäure. Die beiden erhaltenen Lösungen werden vereinigt und nach Zusatz von Schwefelsäure auf dem Sandbade eingedampft, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist und die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Man lässt erkalten, löst in viel kaltem Wasser, reducirt das vorhandene Eisenoxyd durch mässiges Erwärmen mit doppeltschwefligsaurem Natrium, neutralisirt durch Natriumcarbonat so weit wie es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht und erhitzt die Lösung in einem Kolben, dessen Mündung mit einem Uhrgläschen bedeckt wird, zwei Stunden lang zum Sieden, wobei man von Zeit zu Zeit etwas doppeltschwefligsaures Natrium hinzufügt, so dass die Lösung stets nach Schwefligsäure riecht. Alle Titansäure fällt aus; mit derselben aber auch Phosphorsäure und etwas Eisenoxyd. Man lässt den Niederschlag absetzen, filtrirt, wäscht aus, trocknet und schmilzt mit Natriumcarbonat. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, in Lösung geht alle Phosphorsäure; Natriumtitanat sowie Eisenoxyd bleiben zurück. Man löst den Rückstand in Schwefelsäure, verdünnt mit viel Wasser und fällt die Titansäure durch abermaliges Kochen der thunlichst neutralisirten und mit doppeltschwefligsaurem Natrium versetzten Lösung als Metatitansäurehydrat aus, welches durch Glühen in Titansäure, TiO_2, umgewandelt wird.

Enthielt das Erz Blei, so empfiehlt es sich, dasselbe durch Schwefelwasserstoff (nebst etwa anwesendem Kupfer, Arsen, Antimon) aus der salzsauren Lösung abzuscheiden, ehe man Schwefelsäure hinzufügt. Ein Erwärmen der Lösung hierbei, durch welches Titansäure ausfallen könnte, ist zu vermeiden.

Vanadinsäure. Man löst 5 bis 10 g Erz in Salzsäure, dampft unter Zusatz von Kaliumchlorat zur Trockne, löst wieder in Salzsäure, filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab, erhitzt die Lösung, fügt Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu und erhitzt noch einige Zeit bis zum Sieden. Alle Vanadinsäure fällt nebst Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure aus. Der Niederschlag wird getrocknet, im Porcellantiegel geglüht, dann mit ungefähr $^1/_3$ seines Gewichts Salpeter verrieben und eine Stunde lang dunkler Rothgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten weicht man die gefrittete Masse in warmem Wasser auf,

kocht und filtrirt. Die Lösung wird sehr vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure unter stetem Umrühren fast neutralisirt (ein Säureüberschuss ist sorgfältig zu vermeiden), etwa ausfallende Thonerde wird abfiltrirt, dann durch Zusatz von Baryumchlorid und Ammoniak die Vanadinsäure gefällt. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtrirt man, wäscht mit Wasser aus und zerlegt dann den Niederschlag durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Vanadinsäure geht in Lösung und ertheilt derselben eine gelbe oder rothgelbe Farbe. Nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, fügt Schwefelammonium in reichlichem Ueberschusse hinzu, säuert mit Essigsäure deutlich, aber nicht zu stark, an, und lässt die Flüssigkeit wohlbedeckt 24 Stunden stehen. Das braune Schwefelvanadin wird filtrirt, mit essig- oder salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch anhaltendes Glühen bei Luftzutritt in Vanadinsäure umgewandelt. Auch durch Einstellen eines Stückes Ammoniumchlorid in die ammoniakalische und stark concentrirte Lösung lässt sich die Vanadinsäure ausfällen, und zwar als Ammonvanadinat, welches mit gesättigter Ammonchloridlösung ausgewaschen und durch Glühen in Vanadinsäure übergeführt wird [1]).

Wasser und organische Substanz. Bei Erzen, welche frei von Kohlendioxyd sind und alles Eisen als Oxyd enthalten, mithin unter Einwirkung atmosphärischer Luft in Rothgluth nicht höher oxydirt werden können, lässt sich diese Bestimmung in einem für die Praxis ausreichend genauen Grade ausführen, wenn man das gewogene Erz (1 g) im schräg gestellten, offenen Porcellantiegel anfangs gelinde, später stärker glüht, bis das Gewicht constant bleibt, und den Gewichtsverlust als Wasser und organische Substanz in Rechnung stellt. Enthält das Erz jedoch Kohlendioxyd oder Eisenoxydul, so ist diese einfache Methode nicht zulässig. Man erhitzt in diesem Falle für die Wasserbestimmung das Erz in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, durch welche langsam ein Strom vollständig trockener (durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und ein mit stark getrockneten Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr geführter) Luft hindurch geleitet wird.

Die Bewegung der Luft wird entweder durch einen mit Luft gefüllten Gasometer von einem Ende oder einem Aspirator am anderen Ende des Apparates bewirkt [2]). Aus dem Kugelrohre tritt die mit dem verflüchtigten Wasser vermischte Luft unmittelbar in ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr, dessen dünnes Ende durch einen trockenen, luftdicht schliessenden Kork mit dem Kugelrohre verbunden ist. Man trage Sorge, dass in dem vorderen, kälteren Ende des Glührohres kein condensirtes Wasser zurückbleibe (ein geringes Ansteigen nach der

[1]) Literatur über Vanadinsäurebestimmung: Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. 2, 406; Poggendorff's Annalen 140, 126.

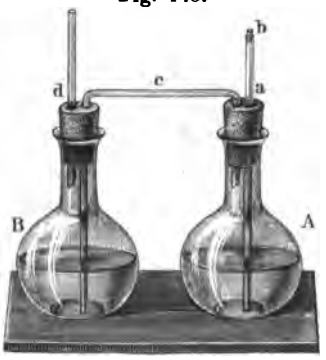
[2]) Eine einfache und zweckmässige Form des Aspirators ist unter „Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen" S. 451 abgebildet.

Richtung des Luftstromes ist zweckmässig), leite nach beendigter Zersetzung und nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit trockene Luft hindurch und wäge dann rasch das Absorptionsrohr.

Die organische Substanz lässt sich bei solchen Erzen nur durch Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrome, Auffangen des gebildeten Kohlendioxyds im gewogenen Kaliapparate, des Wassers im Chlorcalciumrohre) wie bei Untersuchung von Brennstoffen ermitteln. Sofern neben Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlendioxyd und Wasser im Erze enthalten sind, müssen dieselben in besonderen Proben bestimmt und von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bei der Elementaranalyse in Abzug gebracht werden. Für die Praxis hat jedoch eine solche, zwar genaue, immerhin aber umständliche Bestimmung der organischen Substanz selten grossen Werth; es genügt meistens, wenn man, nachdem alle sonstigen Bestandtheile eines Erzes ihrem Gewichte nach ermittelt worden sind, das an 100 Proc. Fehlende als organische Substanz (beziehentlich incl. Wasser) annimmt.

Kohlendioxyd. Bei der verhältnissmässig geringen Wichtigkeit, welche eine durchaus scharfe Kohlendioxydbestimmung für die Verwendbarkeit eines Eisenerzes besitzt, ist es ausreichend, wenn man diese Ermittelung aus dem Gewichtsverluste herleitet, welchen das Erz bei der Behandlung mit Säuren erfährt. Unter den zahlreichen für eine solche Untersuchung vorgeschlagenen Apparaten ist der in Fig. 143 abgebildete Fresenius-Will'sche (welcher unter dieser Benennung in allen Handlungen chemischer Geräthe käuflich ist) nach meinen Erfahrungen der einfachste und für diesen Fall zweckdienlichste. Das Kölbchen *A* hat ca. 50 ccm, das Kölbchen *B* 40 ccm Inhalt. *A* enthält das abgewogene Erz (1 g) und 15 ccm ausgekochtes Wasser; *B* ist bis zur Hälfte seines Volumens mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Da die Stopfen durchaus luftdicht schliessen müssen, empfiehlt es sich, Kautschukstöpsel anzuwenden, jedoch möglichst kleine, damit das Gewicht des Apparates nicht übermässig erhöht werde. Das Glasröhrchen *a* ist an seinem oberen Ende durch ein kleines Stück Kautschukschlauch *b* mit eingestecktem Glasstäbchen verschlossen. Nachdem der zusammengestellte Apparat gewogen ist (das Gewicht desselben beträgt gewöhnlich ca. 100 g), saugt man vorsichtig an dem Rohre *d*, wobei sofort einige Luftblasen aus *A* nach *B* übertreten. Die Schwefelsäure steigt demzufolge, sobald man mit Saugen aufhört, in dem linken Schenkel des Rohres *c* um eine

Fig. 143.



gewisse Höhe empor und man beobachtet einige Secunden, ob sie in diesem Stande verharre, um sich zu vergewissern, dass der Apparat dicht schliesst. Dann saugt man mehr Luft aus *d* und veranlasst hierdurch einen kleinen Theil der Schwefelsäure, nach *A* überzufliessen. Kohlendioxyd entwickelt sich und wird gezwungen, durch die Schwefelsäure in *B* zu entweichen und dabei ihre mitgenommene Feuchtigkeit abzugeben. Wenn die Entwickelung nachlässt, führt man aufs Neue Schwefelsäure aus *B* nach *A* über und wiederholt dieses so oft, als durch den erneuten Zusatz noch Gasentwickelung eintritt, ohne dass jedoch die Sperrflüssigkeit in *B* vollständig erschöpft werden darf. Nun erwärmt man den Kolben *A* allmälig über einer kleinen Flamme bis zum gelinden Sieden, wobei gewöhnlich ein nochmaliges stärkeres Entweichen von Kohlendioxyd eintritt, und setzt dieses Erwärmen so lange fort, als in *B* noch Gasblasen entweichen. Dann entfernt man den Verschluss *b* auf dem Rohre *a*, verbindet das Ende dieses Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohre oder einem U-Rohre, gefüllt mit Bimssteinstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, und entfernt die Flamme unter *A*. In Folge der beginnenden Abkühlung tritt sofort getrocknete Luft durch *a* nach *A* ein; während dieser Zeit schliesst man zweckmässig das Rohr *d* durch ein Kautschukröhrchen mit Stopfen, saugt schliesslich, wenn die Abkühlung beendet ist und keine Luftblasen mehr in *A* aufsteigen, kurze Zeit an *d*, um alles im Apparate etwa noch vorhandene Kohlendioxyd zu entfernen, steckt auf das Rohr *a* wieder den bei dem Beginne des Versuchs benutzten Verschluss und wägt.

Auch bei Untersuchung kalkspathhaltiger Eisenerze erhielt ich durch diese Methode befriedigendere Resultate als durch Anwendung von Salzsäure zur Zersetzung in einem entsprechend geänderten Apparate [1]).

B. Gesammtanalyse. Die Bestimmung des Eisens, Mangans, Phosphors kann entweder in besonderen Proben, wie oben beschrieben wurde, ausgeführt oder auch mit der Bestimmung der übrigen Körper vereinigt werden; zur Bestimmung des Schwefels, der Titansäure, der Kohlensäure empfiehlt es sich, in jedem Falle besondere Proben zu verwenden. Bestimmt man Wasser und organische Substanz, so kann der nach Austreibung dieser Körper hinterbleibende Rückstand noch für die Bestimmung der übrigen Körper benutzt werden, sofern es etwa an Probesubstanz mangelt; bequemer ist es jedoch, auch hierfür eine besondere Probe zu benutzen.

Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Phosphorsäure, des Mangans, Calciums, Magnesiums, wenn durch

[1]) Ueber andere Apparate und Methoden zur Kohlendioxydbestimmung vergl. Fresenius, Quantitative Analyse. 6. Aufl., 1, 444; über directe Bestimmung ebenda S. 449; ferner Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., 2, 783.

Schwefelwasserstoff fällbare Körper nicht in solchen Mengen zugegen sind, dass ihre Bestimmung nothwendig erscheint.

Die in der Ueberschrift genannten Körper sind diejenigen, welche in fast jedem Eisenerze gefunden werden. Man behandelt 2 bis 5 g des feingepulverten Erzes mit concentrirter Salzsäure, welcher man, sofern das Erz eisenoxydulhaltig war, etwas Salpetersäure zusetzt, dampft nach beendigter Zersetzung im Wasserbade ein [1]), setzt zu dem Rückstande nur eben so viel Salzsäure, wie zur Lösung erforderlich ist, dann Wasser, filtrirt, wäscht die zurückbleibende Kieselsäure mit Wasser aus, bis das Ablaufende von Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht im Platintiegel, nachdem man das Filter für sich am Platindrahte verbrannt und den Rückstand mit der in dem Tiegel befindlichen Kieselsäure vereinigt hatte, und wägt [2]).

Selten jedoch ist die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure ganz rein. Für genaue Untersuchungen und in jedem Falle dann, wenn die Kieselsäure gefärbt sein sollte, schliesst man sie durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf, weicht die Schmelze in Wasser auf, setzt Salzsäure in reichlichem Ueberschusse zu, dampft im Wasserbade zur völligen Trockniss, befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, löst die Salze durch Zusatz von Wasser und filtrirt die nunmehr reine Kieselsäure ab. Die beiden Filtrate werden in diesem Falle vereinigt und folgendermaassen behandelt:

Acetat-Methode. Die Lösung, in welcher alles Eisen als Oxyd (Chlorid) zugegen sein muss (Prüfung eines Tropfens auf einem Porcellandeckel mit Kaliumeisencyanid) und welche nicht gar zu concentrirt sein darf, wird in einem ausreichend grossen Kolben durch allmäligen Zusatz von Natriumcarbonatlösung so weit neutralisirt, wie es angeht, ohne dass ein bei längerem Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht. Diese Arbeit muss mit Vorsicht und Geduld ausgeführt werden und der Zusatz darf schliesslich nur in kleinen Tropfen geschehen. Man erkennt den richtigen Sättigungsgrad der Flüssigkeit an einer beginnenden Trübung ohne wirklichen Niederschlag; nur bei längerem Stehen darf sich ein solcher bilden. Sollte aus Versehen zu viel Natriumcarbonat zugesetzt sein, so wird der entstandene Niederschlag durch tropfenweise zugefügte

[1]) Sofern das Erz keine lösliche Kieselsäure enthält, kann das zeitraubende völlige Eindampfen im Wasserbade auf eine Verjagung der überschüssigen Säure beschränkt werden. Benutzung des Sandbades zum Eindampfen giebt leicht Veranlassung zur Verflüchtigung von Eisenchlorid, wenn die Temperatur zu hoch steigt.

[2]) Rascher noch gelangt man zum Ziele, wenn man das noch feuchte Filter sammt seinem Inhalte mit der Spitze nach oben in den Tiegel bringt, anfangs gelinde und allmälig stärker erhitzt. Die Kohle verbrennt hierbei vollständig und Verluste sind nicht zu befürchten, wenn man mit einiger Vorsicht verfährt.

Salzsäure wieder aufgelöst und dann aufs Neue die Sättigung mit ganz verdünnter Natriumcarbonatlösung vorgenommen. Nun fügt man circa $^3/_4$ ccm concentrirte Essigsäure und auf 1 g gelöstes Erz $^3/_4$ g käufliches Natriumacetat zu der Lösung und erhitzt zum Sieden. Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure fallen hierbei vollständig aus, Manganoxydul und alkalische Erden bleiben in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten worden ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit (welche völlig farblos sein und deutlich sauer reagiren muss) durch ein geräumiges Filter und wäscht den Niederschlag mit heissem natriumacetathaltigem Wasser gut aus [1]).

Alsdann bringt man denselben unter Zuhülfenahme eines Horn- oder Porcellanspatels vom Filter in ein Becherglas, breitet das Filter, um die auf demselben zurückgebliebenen Reste des Eisenniederschlages zu lösen, in einer Porcellanschale flach aus, giesst einige Cubikcentimeter Salpetersäure darüber, erwärmt, filtrirt die entstandene Lösung durch ein kleines Filter zu dem in dem Becherglase befindlichen Niederschlage und wäscht das Filter in der Schale so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende mit Rhodankalium keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Durch Erwärmen des Inhalts des Becherglases bringt man den Niederschlag in Lösung; ein fernerer Zusatz von Salpetersäure wird nur dann gegeben, wenn die schon vorhandene auch bei längerem Erwärmen nicht zur Lösung ausreichen sollte. Man lässt auf Zimmertemperatur abkühlen, giesst die Flüssigkeit in einen Messkolben von $^1/_4$ oder $^1/_2$ l Inhalt, verdünnt bis zur Marke, mischt und theilt die Lösung, um einen Theil derselben, nachdem er durch Eindampfen eingeengt worden ist, zur Bestimmung der Phosphorsäure nach einer der auf Seite 424 beschriebenen Methoden zu benutzen (sofern man nicht vorzieht, die Phosphorsäure in besonderer Probe zu bestimmen); einen andern Theil der Lösung und zwar so viel, dass derselbe 1 bis 1,5 g gelösten Erzes enthält, verwendet man zur Bestimmung der Thonerde und des Eisens.

Zu diesem Zweck bringt man die abgemessene Lösung in eine Porcellanschale (nicht Glasgefäss), erhitzt, fügt Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu, kocht einige Zeit, bis der Ammoniakgeruch beinahe verschwunden, lässt absitzen, bringt den Niederschlag auf ein nicht zu grosses Filter, wäscht aus (bis ein Tropfen des Waschwassers auf dem Platinbleche bei Verdampfung in gelinder Temperatur keinen Rückstand mehr hinterlässt), trocknet vollständig, entfernt den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, verbrennt dieses am Platindrahte und äschert es in einem Porcellantiegel vollständig ein, vereinigt alsdann die Asche

---

[1]) Zur Prüfung, ob derselbe genügend rein sei, kann man einige Tropfen des Waschwassers mit Ammoniak, dann mit einem Tropfen Natriumphosphatlösung versetzen. Die Flüssigkeit muss hierbei auch nach einigem Stehen vollständig klar bleiben.

mit dem Niederschlage, glüht beides im Porcellantiegel [1]) erst bei kleiner, zuletzt bei starker Flamme etwa 30 Minuten lang, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der gewogene Rückstand besteht aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Hat man den Eisengehalt nicht etwa schon in einer besonderen Probe des Erzes bestimmt, so schüttet man den Niederschlag nach dem Wägen in ein Becherglas von etwa 250 ccm Inhalt, giesst 25 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, bedeckt das Glas mit einem Uhrschälchen und erwärmt auf dem Sandbade, bis alles Eisenoxyd sich gelöst hat und in der Flüssigkeit nur noch weisse Flocken ungelöst gebliebener Thonerde schwimmen. Die Lösung pflegt nach längstens einer Stunde beendet zu sein. Durch Titriren der Lösung mit Zinnchlorür findet man den Gehalt an metallischem Eisen; multiplicirt man dieses mit $^{10}/_{7}$, so erhält man das Gewicht des Eisenoxyds in dem gewogenen Niederschlage.

Der Phosphorgehalt des Erzes wird in einem besonderen Theile der Lösung bestimmt; es lässt sich hieraus leicht das Gewicht der in dem Niederschlage enthaltenen Phosphorsäure bestimmen; das Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure von dem Gesammtgewichte des Niederschlages abgezogen ergiebt das Gewicht der Thonerde [2]).

Die bei der Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde und Phosphorsäure durch Kochen mit Natriumacetat von dem Niederschlage ablaufende farblose Flüssigkeit wird in einem Becherglase, wenn sie stark sauer sein sollte, mit etwas Natriumcarbonatlösung bis zur schwach sauren Reaction, dann mit einigen Tropfen Brom versetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Mangan fällt als Hyperoxydhydrat aus. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn gut aus. Ist seine Menge nicht beträchtlich, so trocknet man ihn, glüht ihn im Platintiegel und wägt den Rückstand als Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, mit 72,08 Proc. Mn = 93,01 Proc. MnO. Derselbe enthält jedoch regelmässig gewisse Mengen von Alkalien oder alkalischen Erden. Dieser Umstand ist praktisch zwar ohne Bedeutung, sofern der Mangangehalt des Erzes nicht

---

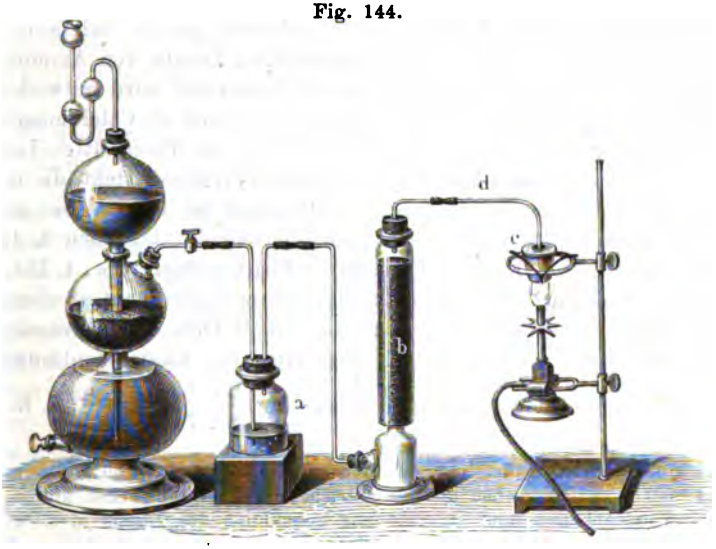
[1]) Platintiegel sind zum Glühen von Eisenoxyd nicht empfehlenswerth, da sie leicht Veranlassung zur Abgabe von Sauerstoff aus dem Eisenoxyd und somit zur Entstehung niedrigerer Oxydationsstufen geben.

[2]) Es muss hier erwähnt werden, dass bei der Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde und der Phosphorsäure durch Ammoniak leicht ein Theil der letzteren in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, sofern die Menge der Phosphorsäure bedeutend war und man einen grossen Ammoniaküberschuss angewendet hatte. Es empfiehlt sich also, das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Magnesialösung auf Phosphorsäure zu prüfen und, falls ein Niederschlag entstehen sollte, denselben zu sammeln, zu glühen und zu wägen, um dessen Phosphorsäuregehalt bei der Berechnung der Thonerde berücksichtigen zu können.

Bei der vorausgehenden Fällung durch Kochen mit Natriumacetat wird dagegen die Phosphorsäure vollständig mit dem Eisen und der Thonerde niedergeschlagen.

über einige Procente hinausgeht, kann jedoch bei höherem Mangangehalte erhebliche Unrichtigkeiten hervorrufen. In diesem Falle empfiehlt es sich, den Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen und das Mangan in anderer Form zu bestimmen. Verschiedene Methoden sind hierfür anwendbar. Zur Bestimmung als Mangansulfür erhitzt man die Lösung zum Sieden, fügt Ammoniak in einigem Ueberschusse, dann gelbliches Schwefelammonium hinzu, kocht 10 Minuten lang, lässt etwas abkühlen, setzt noch einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, so dass die Flüssigkeit stark nach demselben riecht, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt rasch durch ein doppeltes Filter und wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag von Mangansulfür, welcher fleischroth oder (bei starkem Kochen) grünlich aussieht, wird getrocknet,

Fig. 144.



in einen Tiegel mit durchlochtem Deckel gebracht, die Filterasche wird darauf geschüttet, der Tiegelinhalt mit Schwefelblumen bestreut und im Wasserstoffstrome anfangs gelinde, später stark geglüht. Man bedient sich dazu des in Fig. 144 abgebildeten Apparats. Aus dem links ersichtlichen Kipp'schen Wasserstoffentwickelungsapparate geht das Gas durch die Waschflasche *a* mit concentrirter Schwefelsäure, den Chlorcalciumapparat *b* nach dem das Schwefelmangan enthaltenden sogenannten Rose'schen Tiegel *c* mit durchlochtem Deckel und gekrümmtem Rohre *d*, welches mit einer Scheibe auf dem Deckel ruht und mit seinem Ende in den Tiegel hineinragt. Man sorge dafür, dass der ganze Apparat und insbesondere auch der Tiegel mit Wasserstoffgas angefüllt ist, ehe die Flamme unter demselben entzündet wird. Nach beendigtem Glühen lässt man den Tiegel im Wasserstoffstrome bis auf etwa 100°

dann im Exsiccator vollends erkalten. Das zurückbleibende Mangansulfür enthält 63,15 Proc. Mn = 81,54 Proc. MnO [1]).

Ist der Mangangehalt sehr beträchtlich, so empfiehlt sich eine maassanalytische Bestimmung in besonderer Probe [2]).

Die von dem durch Brom erhaltenen Manganniederschlage ablaufende Flüssigkeit wird zur Fällung der Kalkerde mit Ammoniumchlorid in solcher Menge versetzt, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht; alsdann fügt man noch etwas Ammoniak und schliesslich Ammoniumoxalat in einigem Ueberschusse hinzu, lässt den Niederschlag 12 Stunden absitzen, decantirt durch ein Filter und wäscht mit Wasser zuerst mehrmals im Glase, dann auf dem Filter vollständig aus. (Bei reichlichem Gehalte des Erzes an Magnesia fällt eine gewisse Menge derselben mit dem Kalke nieder. Für genaue Bestimmungen empfiehlt sich deshalb Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Wiederholung der Fällung durch abermaligen Zusatz von Ammoniumoxalat und Ammoniak.) Das gefällte Calciumoxalat wird entweder getrocknet, ganz gelinde im Platintiegel geglüht [3]) und als Calciumcarbonat mit 56 Proc. CaO gewogen; bequemer dürfte im Eisenhütten-Laboratorium, wo eine titrirte Chamäleonlösung zur Verfügung steht, die maassanalytische Bestimmung sein, auf der Reaction des Chamäleons auf die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure beruhend. Da nach S. 420 je 8 Thle. metallisches Eisen 9 Thln. krystallisirter Oxalsäure, 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure aber $^4/_7$ Thln. Oxalsäureanhydrid entsprechen und im Calciumoxalat 7 Thle. Calciumoxyd mit 9 Thln. Oxalsäureanhydrid verbunden sind, so verhält sich der Titer der Chamäleonlösung auf Calciumoxyd zu demjenigen auf Eisen wie $\frac{9 \cdot 4 \cdot 7}{8 \cdot 7 \cdot 9} = \frac{1}{2}$; d. h. man

[1]) Um das Niederfallen von Alkalien bei der Fällung durch Brom zu umgehen, ist es auf englischen und einigen rheinischen Eisenwerken üblich, statt des Natriumcarbonats und -acetats zur Scheidung des Eisens u. s. w. vom Mangan die betreffenden Ammoniumsalze anzuwenden. Holthof giebt für die Manganfällung in diesem Falle folgende Vorschrift. In die kalte, durch Trennung mit Ammoniaksalzen erhaltene Lösung trägt man allmälig Brom ein, löst dasselbe so weit, dass die Flüssigkeit deutlich roth ist und noch einige Tropfen Brom am Boden schwimmen, setzt in dünnem Strahle concentrirte Ammoniakflüssigkeit (0,88 bis 0,90 spec. Gew.) hinzu, erhitzt rasch zum Kochen und filtrirt (Fresenius, Zeitschrift 23, 491). Nach meinen eigenen Beobachtungen bleibt hierbei jedoch leicht etwas Mangan in Lösung, während die Ausfällung von etwas Kalk mit dem Mangan noch schwieriger als bei der oben beschriebenen Ausfällung aus schwach essigsaurer Lösung vermieden werden dürfte.

[2]) Auch in der Lösung des durch Brom gefällten Manganniederschlages würde das Mangan durch Maassanalyse — etwa nach Volhard's Methode — sich bestimmen lassen. Eine Behandlung des durch Brom gebildeten Niederschlages mit Eisenoxydullösung und Titriren mit Chamäleon (wie bei Pattinson's Methode) ist jedoch nicht zulässig, da derselbe nicht genau nach der Formel MnO_2 zusammengesetzt ist, sondern Manganoxydul zu enthalten pflegt.

[3]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1, 236.

dividirt den Eisentiter der Chamäleonlösung einfach durch die Zahl 2, um sofort den Calciumoxydtiter zu erhalten. Zur Ausführung der Bestimmung wird der Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit verdünnter heisser Schwefelsäure vollständig ausgewaschen, das Filtrat sammt dem Niederschlage auf 60° erwärmt, wobei eine klare Lösung entstehen muss, worauf man mit der Maassflüssigkeit in der auf S. 421 beschriebenen Weise titrirt.

Zur Bestimmung des Magnesiums in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Lösung setzt man zu derselben, ohne zu erwärmen, Natriumphosphatlösung in einigem Ueberschusse, rührt um, ohne die Wände des Glases zu berühren, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak mit 3 Thln. Wasser) aus, und verfährt mit demselben genau wie bei der Phosphorbestimmung (S. 426). Der geglühte Rückstand, aus Magnesiumpyrophosphat bestehend, enthält 36,04 Proc. MgO.

Abänderung des vorstehenden Verfahrens bei Gegenwart von Zink (beziehentlich Kobalt und Nickel).

Da die Menge des vorhandenen Zinks selten über einige Zehntel Procente hinausgehen wird, häufig weniger als 0,1 Proc. beträgt, verwende man, je nachdem der Ausfall der qualitativen Prüfung auf einen grösseren oder kleineren Zinkgehalt schliessen lässt, 5 bis 15 g Erz zur Untersuchung. Das Auflösen erfolgt wie bei zinkfreien Erzen; ebenso die Fällung des Eisens, der Thonerde und Phosphorsäure durch Kochen der fast neutralisirten, mit $^3/_4$ ccm Essigsäure und einer ausreichend grossen Menge von Natriumacetat versetzten Lösung. Das Zink bleibt neben dem Mangan und den Erden hierbei vollständig in Lösung. Zur Fällung desselben leitet man in die, am besten in einem Erlenmeyer'schen Kolben befindliche Flüssigkeit, welche, wie schon oben erwähnt wurde, von freier Essigsäure deutlich saure Reaction zeigen muss, anhaltend Schwefelwasserstoff, verkorkt dann den Kolben und lässt ihn mindestens 12 Stunden lang ruhig stehen. Alsdann filtrirt man durch ein nicht zu grosses Filter, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser aus, während man den Trichter mit einem Uhrschälchen bedeckt hält, trocknet und glüht ihn, nachdem das Filter getrennt vom Niederschlage eingeäschert und die Asche mit dem letzteren vereinigt worden ist, in derselben Weise wie Mangansulfür (S. 439), um ihn als Zinksulfid mit 67,03 Proc. Zink zu wägen.

Enthielt das Erz, wie es gewöhnlich der Fall sein wird, keine in Betracht kommenden Mengen von Kobalt oder Nickel, so verfährt man mit der vom Zinksulfid ablaufenden Flüssigkeit, nachdem man den grössten Theil des Schwefelwasserstoffs aus derselben durch Erhitzen verjagt hatte, nunmehr ebenso wie oben beschrieben wurde (Fällung des Mangans durch Brom aus der schwach sauren Lösung, der Kalkerde

durch Ammoniumoxalat, der Magnesia durch Natriumphosphat [1]). Will man jedoch Kobalt und Nickel bestimmen, so fällt man diese beiden Metalle zusammen mit dem Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium (S. 439) und behandelt den Rückstand mit ganz verdünnter Salzsäure (1 : 6), wodurch Mangan gelöst wird, während die Sulfide der anderen beiden Metalle ungelöst zurückbleiben. Da die Menge derselben niemals sehr bedeutend sein wird, sie auch besondere Einflüsse auf das Verhalten des Erzes bei der Verhüttung oder auf die Eigenschaften des erfolgenden Eisens nicht auszuüben vermögen, so ist eine Trennung und sehr genaue Bestimmung derselben kaum erforderlich; es genügt, den Niederschlag mit dem Filter zu trocknen, im Porcellantiegel bei Luftzutritt zu glühen, nachdem das Filter verbrannt worden ist, und 79 Proc. vom Gewichte des Rückstandes als das Gewicht der beiden Metalle in Rechnung zu stellen [2]).

Mangan wird wieder durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt; die Bestimmung der Erden aus der von den Sulfiden des Mangans, Kobalts, Nickels abfiltrirten Flüssigkeit geschieht, nachdem der Schwefelammoniumgehalt derselben durch Salzsäurezusatz zersetzt und der hierbei sich entwickelnde Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt worden ist, in bekannter Weise.

Abänderung des Verfahrens bei Gegenwart von Baryt.

Enthält das Erz neben Baryt Schwefelsäure oder wird beim Auflösen desselben aus vorhandenen Sulfiden solche gebildet, so hinterbleibt unlösliches Baryumsulfat neben der Kieselsäure und sonstigen unzersetzt gebliebenen Körpern. Man schmilzt den Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat, behandelt die Schmelze mit kochendem Wasser, bis sie vollständig

---

[1]) Bei kalkerde- oder magnesiareichen Erzen empfiehlt es sich, nicht die ganze Lösung, sondern nur einen Theil derselben für die Bestimmung dieser Körper zu verwenden, um nicht gar zu grosse Niederschläge zu bekommen.

[2]) Will man genauer verfahren, so kann man die Sulfide der beiden Metalle in Königswasser lösen, durch Kalilauge in Siedhitze fällen und den gut ausgewaschenen Niederschlag im Wasserstoffstrome glühen (in dem auf S. 439 abgebildeten Apparate), wobei die reducirten Metalle zurückbleiben.

Es verdient Erwähnung, dass ein Theil des Nickels oder Kobalts bei der Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung leicht in den Niederschlag desselben eingeht, ohne dass jedoch für gewöhnlich wesentliche Unrichtigkeiten hierdurch hervorgerufen würden. Eine Trennung derselben vom Zink lässt sich nach Fresenius bewirken, indem man den Niederschlag wieder löst, durch Kochen den Schwefelwasserstoff vertreibt, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, einen Tropfen Salzsäure hinzufügt, um den Niederschlag wieder zu lösen, Schwefelwasserstoff einleitet, dann einige Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzufügt, noch einige Zeit Schwefelwasserstoff einleitet, 12 Stunden absitzen lässt und filtrirt. Zink fällt vollständig aus, Kobalt und Nickel bleiben gelöst.

zergangen ist, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Auf dem Filter hinterbleibt alles Baryum als Carbonat, sowie etwa anwesendes Eisenoxyd und gewöhnlich ein Theil der Kieselsäure; alle Schwefelsäure und ein anderer Theil der Kieselsäure befinden sich im Filtrate. Man spritzt den Rückstand in eine Porcellanschale, äschert das Filter ein, fügt Salzsäure zu und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure ein. Die Trennung derselben von den übrigen Körpern wird in gewöhnlicher Weise bewirkt; ebenso bestimmt man die nach dem Schmelzen in Lösung gegangene Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure u. s. w. Zu der barythaltigen Lösung, welche von der Kieselsäure abfiltrirt worden war und nicht sehr viel freie Säure enthalten darf (widrigenfalls sie durch Eindampfen davon zu befreien sein würde), fügt man in Siedhitze verdünnte Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit, lässt absitzen, wäscht durch Decantation mit heissem Wasser mehrmals aus, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn hier vollständig aus, trocknet ihn und behandelt ihn wie bei der Schwefelsäurebestimmung (S. 429 ff.). Derselbe enthält nach dem Glühen 65,67 Proc. Baryt. Enthält das Filtrat von dem Baryumsulfat noch Eisenoxyd oder Thonerde, so fällt man dieselben am besten durch Ammoniak in Siedhitze aus und löst sie wieder in Salpetersäure, um dann später diese Lösung mit der Hauptlösung zu vereinigen, welche aus dem nach der Acetatmethode erhaltenen Niederschlage bereitet worden ist.

War der Schwefelsäuregehalt des Erzes nicht ausreichend, die Lösung des Baryts beim Behandeln des Erzes mit Säuren vollständig zu verhindern, so bleibt der gelöste Baryt bei der Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde und Phosphorsäure nach der Acetatmethode neben dem Mangan, Zink und den übrigen Erden in Lösung. Man fällt ihn ebenfalls durch Schwefelsäure, wie soeben beschrieben wurde, und zwar am geeignetsten vor der Fällung des Zinks und Mangans. Zu dem Filtrate vom Baryumsulfat fügt man Natriumcarbonat, bis es nur noch schwach sauer reagirt, alsdann etwas Natriumacetat, um nunmehr Zink, Mangan, Calcium und Magnesium in der früher beschriebenen Weise zu bestimmen.

Untersuchung von Erzen, welche Kupfer, Blei, Antimon, Arsen in bestimmbaren Mengen enthalten.

Mindestens 10 g, besser 15 bis 20 g des Erzes werden in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure (6 ccm auf 1 g Erz) in mässiger Wärme bis zur Lösung alles Löslichen behandelt, die Lösung mit Wasser verdünnt und in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben filtrirt. Ist die hinterbleibende Kieselsäure nicht rein, so wird sie durch Schmelzen wie gewöhnlich, jedoch unter Zusatz von etwas Salpeter, aufgeschlossen, und die nach der Abscheidung der reinen Kieselsäure erhaltene Lösung mit der anderen vereinigt. Man fügt Mononatrium-

sulfit [1]) hinzu und lässt den Kolben verkorkt einige Stunden in Zimmertemperatur stehen. Ist nach Verlauf dieser Zeit der Geruch nach Schwefligsäure verschwunden, ohne dass die Lösung ihre braune Farbe verloren hat, so erneuert man den Zusatz; ist die Lösung aber grün geworden — ein Beweis, dass alles vorhandene Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wurde — und riecht sie stark nach Schwefligsäure, so erwärmt man sie mässig, um letztere zu verjagen. Erhitzung bis zum Sieden ist nicht zulässig, weil hierbei Arsenchlorür verflüchtigt werden könnte. Es ist deshalb rathsam, mit dem Zusatze des Sulfits vorsichtig zu sein, um einen starken Ueberschuss zu vermeiden. Da jener Zusatz lediglich den Zweck hat, durch Reduction des Eisenchlorids einer übermässigen Ausscheidung von Schwefel bei dem späteren Einleiten von Schwefelwasserstoff vorzubeugen, in der Lösung zurückbleibende Schwefligsäure aber gleichfalls Schwefelausscheidung hervorrufen würde, so empfiehlt es sich, lieber mit dem Zusatze aufzuhören, ehe ganz völlige Reduction eingetreten ist, als einen Ueberschuss anzuwenden; im Uebrigen bedarf es, wie erwähnt, einer mehrstündigen Einwirkung, um die Reduction des Eisenchlorids, beziehentlich die Oxydation der Schwefligsäure zu bewirken.

War die Lösung stark sauer, so neutralisirt man sie durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung, so weit es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, und beginnt dann mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Während des Einleitens erwärmt man die Lösung auf etwa 70°, lässt dann, ohne das Einleiten zu unterbrechen, erkalten, verstopft den Kolben, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht und lässt den entstandenen Niederschlag während mehrerer Stunden sich absetzen. Alsdann wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende mit rothem Blutlaugensalz keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Während des Filtrirens und Auswaschens hält man den Trichter durch ein Uhrgläschen bedeckt und sucht diese Arbeiten so viel wie thunlich zu beschleunigen. Nach beendigtem Auswaschen breitet man das Filter mit dem Niederschlage in einer Porcellanschale flach aus, giesst einige Cubikcentimeter Natriumsulfidlösung darüber, deckt die Schale mit einem Uhrglase zu und erwärmt sie einige Minuten lang auf einem schon vorher zum Kochen erhitzten Wasserbade. Die entstandene Lösung wird durch ein bedeckt gehaltenes Filter filtrirt und dasselbe Verfahren zuerst in ganz gleicher Weise, dann zwei oder drei Male mit Wasser, dem man einige Tropfen Natriumsulfidlösung zugefügt hat, wiederholt. In Lösung gehen Arsen und Antimon, auf den beiden Filtern bleiben die Sulfide des Bleies und Kupfers zurück. Zur Bestimmung der erst-

[1]) Durch Einleiten von reiner Schwefligsäure in eine Lösung von Natriumcarbonat dargestellt. Käufliches doppeltschwefligsaures Natrium enthält häufig Arsen.

genannten beiden Körper säuert man die Lösung in einem Becherglase mit Salzsäure an, ohne jedoch einen Ueberschuss derselben zu benutzen, lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, ohne denselben aufzurühren, spritzt Theilchen des Niederschlages, welche auf das Filter gelangt sein sollten, in das Becherglas zurück, fügt, ohne den Niederschlag weiter auszuwaschen, Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu und erhitzt auf dem Sandbade, wobei man, wenn der Geruch nach Chlor verschwunden sein sollte, abermals etwas Kaliumchlorat zusetzt. Bilden sich hierbei dickere Klumpen zusammengeballten Schwefels, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe und filtrirt schliesslich durch ein kleines Filter den Schwefel ab. Die Lösung, welche noch deutlich nach Chlor riechen muss und deren Menge nur wenige Cubikcentimeter betragen darf, widrigenfalls sie durch fernere Erwärmung einzuengen ist, wird mit etwas Weinsäure, dann mit Ammoniak in ziemlich starkem Ueberschusse versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Schliesslich fügt man Ammonmagnesiumchloridlösung hinzu, lässt 24 Stunden stehen, bringt den entstandenen Niederschlag von Ammonmagnesiumarsenat auf ein möglichst kleines Filter und behandelt ihn, wie bereits auf Seite 428 angegeben wurde, um ihn schliesslich als Magnesiumarsenat zu wägen.

Das von dem Arsenniederschlage ablaufende Filtrat wird mit Salzsäure deutlich, doch nicht zu stark angesäuert, und aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt. Erhitzen während des Einleitens bis zum Sieden erleichtert das spätere Filtriren, doch muss die Flüssigkeit auch nach dem Wiedererkalten noch stark nach Schwefelwasserstoff riechen. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, und dann vom Filter in ein zuvor gewogenes Glühschälchen gespritzt, worauf man im Wasserbade das Wasser verdunsten lässt. Gelang es nicht, das Filter ausreichend vollständig von dem Niederschlage zu befreien, so kann man es mit Ammoniumnitrat tränken, nach dem Trocknen einäschern und die Asche zu dem in dem Glühschälchen befindlichen Rückstande bringen. Nachdem der letztere vollständig trocken geworden ist, befeuchtet man ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,40 specif. Gew., setzt 1 bis 2 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, dampft wiederum zur Trockne, erhitzt schliesslich auf freier Flamme bis zum Glühen und wägt den Rückstand als Antimonoxyd-Antimoniat mit 79,22 Proc. Antimon.

Die beiden Filter, welche die Sulfide des Bleies und Kupfers enthalten, behandelt man mit heisser verdünnter Salpetersäure; wenn die schwarze Farbe vollständig verschwunden ist, filtrirt man, versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, fügt Wasser hinzu, bringt das ausgeschiedene Bleisulfat auf ein kleines Filter, wäscht aus, trocknet, befreit den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, verbrennt letzteres, vereinigt die Asche

mit dem Niederschlage, glüht in einem Porcellantiegel und wägt das hinterbleibende Bleisulfat mit 68,29 Proc. Blei.

Das von dem Bleisulfat abfiltrirte Kupfer wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet, im Porcellantiegel, dessen Deckel man von Zeit zu Zeit lüftet, geglüht und gewogen. Der Rückstand, theils aus Kupfersulfür, theils aus Kupferoxyd bestehend, enthält 79,85 Proc. Kupfer.

Die nach der ersten Fällung durch Schwefelwasserstoff von den Sulfiden des Arsens, Antimons, Bleis und Kupfers abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle diejenigen Körper, welche aus saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar sind und deren Bestimmung schon oben beschrieben wurde. Man bringt sie in einen Messkolben, theilt sie, benutzt einen Theil zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdatmethode (Seite 426), nachdem man durch Erwärmen den Schwefelwasserstoffgehalt verjagt und durch Kochen mit Salpetersäure alles Eisenchlorür in Chlorid umgewandelt hatte; einen anderen Theil verwendet man zur Bestimmung des Eisens, der Thonerde, des Mangans, der Erden, beziehentlich auch des Zinks, Chroms u. s. w., wobei ebenfalls Austreibung des Schwefelwasserstoffs und vollständige Oxydation des Eisenchlorürs (Prüfung mit Kaliumeisencyanid) erforderlich ist[1]). Wie viel der Lösung man für jede dieser Bestimmungen benutzt, muss natürlich von dem Gehalte des Erzes an den betreffenden Körpern abhängig sein, und es bleiben dafür die schon oben mitgetheilten Gesichtspunkte maassgebend.

Enthielt das Erz an durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen nur Kupfer, so kann man auch folgendes Verfahren einschlagen, um die lästige Anwendung von Schwefelwasserstoff in eisenreicher Lösung zu umgehen.

Ammoniumcarbonat-Methode. Man neutralisirt die Lösung des Erzes, in welcher alles Eisen als Chlorid enthalten und welche so stark verdünnt sein muss, dass auf 4 g gelösten Erzes mindestens ein Liter Flüssigkeit vorhanden ist, durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung in der Kälte, soweit es angeht, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, übrigens unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der Neutralisation mit Natriumcarbonat für die Acetatmethode (Seite 436). War das Erz reich an Mangan und enthielt die Lösung nicht viel freie Säure, so fügt man Ammonchlorid in solcher Menge hinzu, dass auf jedes Gramm Erz etwa 5 g Ammonchlorid kommen. Alsdann giebt man

[1]) Es verdient Erwähnung, dass die in der beschriebenen Weise erhaltene schwefelsäurehaltige Eisenlösung beim Neutralisiren mit Natriumcarbonat weit früher trübe wird als bei dem a. S. 436 beschriebenen Verfahren. Erhitzt man sie nun vorzeitig, so pflegt das Eisen wegen zu grossen Gehalts der Lösung an freier Säure nur unvollständig auszufallen. Man neutralisire also, ohne an eine entstehende Trübung sich zu kehren, so weit, bis die Lösung mit Lackmuspapier nur noch schwach saure Reaction zeigt, und verfahre dann wie früher angegeben.

einige Tropfen Essigsäure zu der Lösung, erhitzt langsam, erhält einige Zeit im Sieden, bis das Kohlendioxyd ausgetrieben ist, lässt den aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag sich absetzen, decantirt die noch heisse Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht schliesslich mit kochendem, etwas ammonchloridhaltigem Wasser aus, bis beim Eindampfen und Glühen eines Tropfens auf dem Platinblech kein Rückstand mehr bleibt. Der Niederschlag wird wie bei der Acetatmethode behandelt; das Filtrat (welches alles Kupfer enthält, bei richtiger Arbeit schwach sauer reagiren und farblos aussehen muss) wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer Porcellanschale eingeengt und dann heiss mit wenig Ammoniak (bis zur schwach alkalischen Reaction) versetzt, wodurch häufig noch kleine Mengen Eisenoxyd oder Thonerde ausgefällt werden. Man filtrirt rasch, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und leitet zur Ausfällung des Kupfers Schwefelwasserstoff ein. Mit dem Kupferniederschlage wird, wie oben beschrieben, verfahren.

Enthielt das Erz Zink, so bringt man dasselbe zur Ausfällung, indem man das Filtrat vom Kupfer mit Acetat versetzt, und abermals Schwefelwasserstoff einleitet (Seite 441); Mangan wird nach Zusatz von Ammoniak in Siedhitze mit Schwefelammonium gefällt und als Mangansulfür gewogen (S. 439); die Erden bestimmt man wie gewöhnlich, nachdem man das Filtrat vom Mangan mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und die grösste Menge der Ammoniumsalze durch Erhitzen verjagt hatte.

Betrieb und Erzeugniss. I. Roheisen und schmiedbares Eisen. Probenehmen. Graues Roheisen und die meisten Sorten schmiedbaren Eisens lassen sich mit Hülfe einer harten Feile zerkleinern. Neue Feilen pflegen fast stets mit einer ziemlich dicken Fett- und Harzschicht überzogen zu sein, und die mit einer solchen Feile gewonnenen Späne entwickeln beim Erhitzen im Probirrohre reichliche Mengen brenzlicher Producte. Aus diesem Grunde ist es rathsam, derartige Feilen zunächst durch Behandlung mit Aether von ihrem Ueberzuge zu befreien und die zuerst entfallenden Späne bei Seite zu werfen.

Wo eine Bohrmaschine zur Verfügung steht, bildet dieselbe ein bequemeres Mittel als die Feile zur Zerkleinerung des Eisens. Da jedoch die sämmtlichen Theile einer solchen Maschine fettig zu sein pflegen, trage man Sorge, die Späne vor der Berührung mit denselben möglichst zu schützen, und sammle sie auf einem untergelegten Bogen Glanzpapier. Natürlich muss trocken gebohrt werden, obgleich sich der Bohrer hierbei leicht stark erhitzt. Die Bohrspäne sind gröber als die Feilspäne, ein Umstand, welcher bei manchen Untersuchungen die Auflösung derselben erschwert (z. B. bei der Behandlung mit Kupferammoniumchlorid für die Kohlenstoffbestimmung). Es ist deshalb zweckmässig, mit nicht zu raschem Vorschub und mit stumpfem Bohrer zu arbeiten.

Hat man gehärteten Stahl zu untersuchen, so gelingt die Zerkleinerung mit Hülfe der Feile oder Bohrmaschine ohne Weiteres gewöhnlich

nicht. Ein Ausglühen desselben zu dem Zwecke, ihn für den Angriff der genannten Werkzeuge zugänglicher zu machen, legt die Gefahr einer Abminderung des Kohlenstoffgehalts durch Oxydation nahe und muss jedenfalls bei möglichstem Abschluss der Luft bewirkt werden. Mitunter jedoch gelingt es auch ohne eigentliches Glühen, den Stahl zerspanungsfähig zu machen, wenn man ihn mehrere Tage hindurch einer Temperatur von 200 bis 300° C. aussetzt, z. B. durch Einlegen in die Röhre eines geheizten Zimmerofens. Ein Bohrer aus sehr hartem Stahle mit ganz stumpfer Schneide (z. B. Wolframstahl) ist in diesem Falle das geeignetste Werkzeug zur Zerspanung.

Weisses Roheisen wird am leichtesten durch Zerstossen in einem grossen Mörser aus hartem Gussstahl zerkleinert. Volle Beachtung verdient der Umstand, dass viele Eisensorten an verschiedenen Stellen ihres Querschnittes ungleich zusammengesetzt sind; graues Roheisen pflegt an rasch erkalteten Stellen (am Umfange) kohlenstoffreicher, an langsam erkalteten (nach der Mitte zu) siliciumreicher, schmiedbares Eisen am Umfange kohlenstoffärmer als in der Mitte zu sein. Eine Probe, welche die durchschnittliche Zusammensetzung des Eisenstückes besitzen soll, darf deshalb nicht etwa von den Aussenflächen entnommen werden, sondern man muss sie möglichst gleichmässig von dem ganzen Querschnitte einer Roheisenmassel, eines Gusseisenstückes oder eines Stabes aus schmiedbarem Eisen abtrennen. Auch bei weissem Eisen empfiehlt es sich, kleinere Stücke von verschiedenen Stellen abzuschlagen und gemeinschaftlich im Mörser zu zerkleinern. Dass jeder an dem Eisenstücke etwa haftende fremde Körper, Sand und Schlackenstückchen, Glühspan etc. zuvor sorgfältig entfernt werden muss, bedarf kaum der Erwähnung.

Qualitative Prüfung. Dieselbe ist insofern einfacher als bei Untersuchung der Erze, als verschiedene Körper, welche in den letzteren nicht selten auftreten, im Eisen überhaupt nicht vorkommen können, da sie unter den bei der Darstellung des Eisens herrschenden Einflüssen sich nicht mit demselben legiren. Hierher gehören z. B. Zink und Blei. Regelmässig tritt dagegen Kohlenstoff als Begleiter des Eisens auf, dessen Anwesenheit sich durch den beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entwickelnden eigenthümlichen Geruch sofort kund giebt; ebenso dürfte kaum ein Eisen ganz frei von Phosphor und Schwefel sein. Silicium findet sich in den meisten Roheisensorten und in vielem Flusseisen; die qualitative Ermittelung desselben lässt sich jedoch sofort mit der quantitativen verbinden, ohne dadurch zeitraubender zu werden.

Zur Prüfung auf Antimon, Chrom, Titan, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, welche Körper zwar nicht regelmässig, doch aber häufig im Eisen vorkommen[1]), löse man 1 bis 2 g des Eisens in

[1]) Antimon, Kupfer, Kobalt, Nickel können im Roheisen und jedem schmiedbaren Eisen auftreten, Mangan vorzugsweise im Roheisen und Flusseisen, Titan

Salpetersäure von 1,18 specif. Gew., dampfe in einer Porcellanschale zur vollständigen Trockne, erhitze den Rückstand zur Zerstörung der Nitrate in der Schale selbst oder in einem Tiegel zur Rothgluth und behandle ihn dann wie bei der Ermittelung jener Körper in den Erzen theils vor dem Löthrohre, theils durch Auflösen in concentrirter Salzsäure. Arsen, welches ebenfalls einen nicht seltenen Begleiter des Eisens bildet, entweicht zum Theil als Arsenwasserstoffgas, wenn man das Eisen in Salzsäure löst, und lässt sich durch den Marsh'schen Apparat finden; ein anderer Theil des Arsens pflegt im Rückstande zu bleiben und würde nach dem Aufschliessen desselben mit Soda und Salpeter in bekannter Weise ermittelt werden können. Wolfram bildet einen absichtlich zugesetzten Bestandtheil des Wolframstahls. Es hinterbleibt beim Auflösen desselben in Salpetersäure als Wolframsäure und lässt sich vor dem Löthrohre (gelbe Boraxperle und blaue, bei Gegenwart von Eisen rothe Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme) oder durch die Reaction des Zinnchlorürs auf Wolframsäure nachweisen [1])

Die Metalle der Erden und Alkalien sind mitunter in kleinen Mengen im Roheisen gefunden worden (besitzen jedoch kaum eine praktische Bedeutung). Der Umstand, dass bei den mannigfachen zur Trennung dieser Körper von den grossen Mengen Eisen erforderlichen Arbeiten gar leicht kleine Antheile derselben aus den benutzten Gefässen oder Reagentien in die Lösungen geführt werden können, macht ihre zuverlässige Bestimmung recht misslich.

Quantitative Untersuchung. A. Bestimmung einzelner Körper. *Kohlenstoff.* Gesammtkohlenstoff. Sofern das Eisen Graphit und gebundene Kohle neben einander enthält, wie z. B. alles graue Roheisen, lässt sich der Gesammtkohlenstoffgehalt nur durch Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd und Auffangen des letzteren in einem gewogenen Kaliapparate ermitteln. Dasselbe Verfahren ist auch in denjenigen Fällen das empfehlenswertheste, wenn das Eisen nur gebundene Kohle, diese aber in reichlichen Mengen enthält (weisses Roheisen); und auch bei Untersuchung kohlenstoffärmerer Eisensorten, deren Kohlenstoffgehalt gleichfalls nur in gebundener Form vorhanden ist (schmiedbares Eisen), kann die Anwendung jenes Verfahrens zweckmässig sein, sofern es sich um möglichst weitgehende Genauigkeit der Bestimmungen handelt.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd kann auf nassem Wege oder durch Glühen im Sauerstoffstrome bewirkt werden; sie kann

---

dürfte nur im Roheisen vorkommen, Chrom findet sich in einzelnen Roheisensorten und im Chromstahle.

[1]) Lösen des beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes nach dem Auswaschen in Ammoniak, Zusatz von Zinnchlorür und Ansäuern mit Salzsäure, wodurch ein nach einiger Zeit blau werdender Niederschlag entsteht.

erfolgen, nachdem das Eisen durch Auflösungsmittel unter Zurücklassung allen Kohlenstoffs zerlegt worden war, oder auch ohne vorausgehende Zerlegung ausgeführt werden. Da verschiedene Zerlegungsmittel anwendbar sind, entstehen ziemlich zahlreiche Methoden der Kohlenstoffbestimmung. In Folgendem sollen zwei dieser Methoden beschrieben werden, welche als besonders geeignet sich bewährt haben und welche zugleich das Verfahren sowohl bei der Verbrennung auf nassem wie auf trockenem Wege zu veranschaulichen bestimmt sind [1]).

Von diesen beiden verdient die erstere, die Bestimmung auf nassem Wege, ihrer grösseren Einfachheit halber in allen den Fällen entschieden den Vorzug, wo eine Abscheidung des Kohlenstoffs durch Zerlegungsmittel überhaupt möglich ist.

1) Bestimmung auf nassem Wege (Kupferammoniumchlorid- oder Chromsäuremethode nach McCreath und Ullgren).

Man verwendet von Roheisen 1 bis 2 g, von Stahl 3 g, von weichem schmiedbarem Eisen 3 bis 5 g. Zum Zerlegen des Eisens dient eine Lösung, dargestellt durch Auflösen von 300 g käuflichem Kupferammoniumchlorid in 1 Liter Wasser. Für jedes Gramm zu zerlegenden Eisens gebraucht man 50 ccm dieser Lösung. Man bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas, schüttet das ziemlich fein zerkleinerte, abgewogene Eisen hinein und rührt mit einem Glasstabe um. Es beginnt sofort die Lösung des Eisens, anfänglich unter Ausscheidung von metallischem Kupfer. Durch ganz gelindes Erwärmen lässt sich die Auflösung beschleunigen, starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Man setzt das Umrühren fort, bis nicht nur das Eisen vollständig zersetzt, sondern auch das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist; nach längstens 25 Minuten pflegt dieser Vorgang beendet zu sein. Zu der Lösung fügt man nun zwei bis drei Tropfen Salzsäure, um basische Salze, die sich ausgeschieden hatten, aufzulösen [2]), und filtrirt alsdann. Man bedient sich dazu eines Glasröhrchens von 15 mm lichter Weite, 75 mm Länge, dessen eines Ende zu einer Spitze von 4 mm innerem Durchmesser ausgezogen ist; in die Spitze bringe man zunächst Glasstückchen, darüber ausgeglühten und in feine Fäden gezupften Asbest oder Glaswolle. Von der richtigen Herstellung dieses Filters hängt sehr wesentlich die Zeitdauer des Versuches ab. Die Asbestfüllung muss so dicht liegen, dass Wasser, welches man versuchsweise hindurchlaufen lässt, in rasch auf einander folgende Tropfen (zwei bis drei in der

---

[1]) Eine dritte, auf vollständig anderer Grundlage fussende Methode, die sogenannte colorimetrische Kohlenstoffprobe, welche den Gesammtkohlenstoffgehalt nur dann ergiebt, wenn dieser in gebundener Form zugegen ist (im schmiedbaren Eisen), ist unten bei Besprechung der Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffgehalts beschrieben.

[2]) Ein Verlust von Kohlenstoff durch den Salzsäurezusatz ist nicht zu befürchten, sofern die Zersetzung des Eisens vorher beendigt war und man eine nicht zu reichliche Menge Säure anwendet.

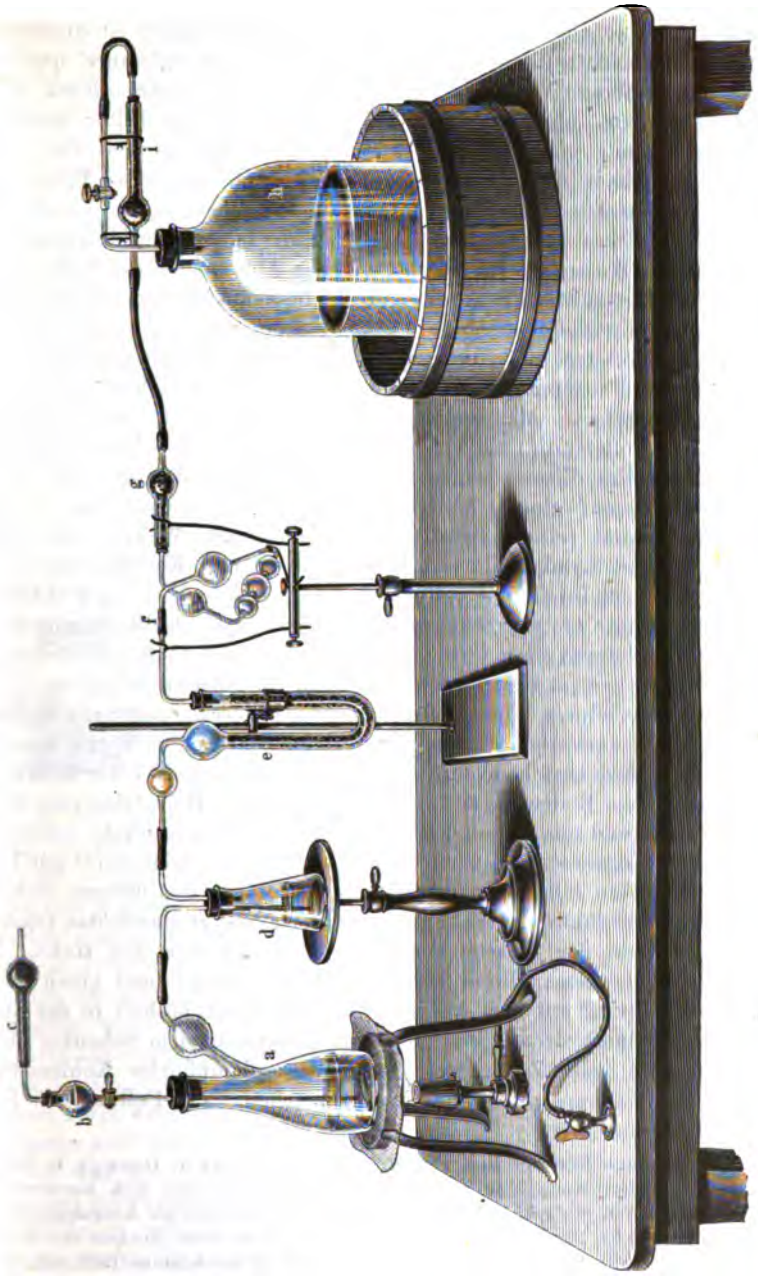


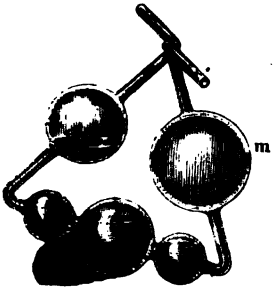
Fig. 145.

Secunde) vertheilt wird, nicht aber in einem zusammenhängenden Strahle hindurchläuft. Die beim Filtriren ablaufende Flüssigkeit ist dunkelgrün und undurchsichtig, wird dagegen bei Zusatz von Salzsäure und einer reichlichen Menge Wasser hell und klar. Man benutzt dieses Mittel, um zu prüfen, ob nicht feste Theilchen durch das Filter hindurchgegangen sind; und zwar ist es empfehlenswerth, sowohl das zuerst Durchlaufende in einem Probirröhrchen als auch später das Filtrat, ehe man mit dem Auswaschen beginnt, in einem Becherglase in dieser Weise zu prüfen. Man wäscht zunächst mit Kupferammonchloridlösung, dann mit reinem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende von Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Bei richtiger Beschaffenheit des Filters kann das Filtriren und Auswaschen in längstens einer Stunde beendet sein. — Einige Eisensorten, z. B. die Legirungen des Eisens mit grösseren Mengen Chrom, Phosphor, Silicium, sind jedoch nicht durch Kupferammonchlorid zerlegbar. Man gelangt auch hier zum Ziele, wenn man die Probe im vollständig trockenen Chlorstrome bis zur beendigten Verflüchtigung des Eisens erhitzt und den Rückstand nun, wie soeben beschrieben, auf einem Asbestfilter mit Wasser auswäscht. — Der Trichter sammt seinem Inhalte kommt nun ohne Weiteres in den in Fig. 145 (a. v. S.) abgebildeten Apparat. *a* ist eine Kochflasche von ungefähr 500 ccm Inhalt mit seitlichem Ausgangsrohr [1]), *b* ein Fülltrichter mit Glashahn, *c* ein mit Stücken Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd gefülltes und durch einen Kork auf der Mündung von *b* luftdicht befestigtes Trockenrohr. *d* ist eine Waschflasche von ca. 100 ccm Inhalt zu $^1/_3$ mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, *e* ist ein Chlorcalciumrohr, *f* ein Kaliapparat mit daran befestigtem Chlorcalciumröhrchen *g*; *h* ein Aspirator einfachster Art, bestehend aus einer Flasche von ca. 10 Liter Inhalt mit abgesprengtem Boden, in ein niedriges Gefäss aus Holz, Glas oder Steingut gestellt und am oberen Ende mit einem in den luftdicht schliessenden Kork eingesteckten, rechtwinkelig gebogenen Glasrohre mit Hahn versehen. Man füllt nach dem Oeffnen des Hahns den unteren Behälter bis etwas unterhalb des Randes mit Wasser, saugt durch das Glasrohr das Wasser in der Flasche empor und schliesst nun den Hahn. Das Kugelrohr *i*, welches durch einen Kautschukschlauch und einen umgelegten Drahtring mit dem Aspirator verbunden ist, enthält in der Kugel Stücke Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd, in dem Schenkel Chlorcalcium, um jedes Zurücktreten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd nach dem Kaliapparate unmöglich zu machen. Zur Füllung des Kali-

[1]) Derartige Kochflaschen sind u. a. bei der Firma C. Desaga in Heidelberg vorräthig. Auch eine gewöhnliche Kochflasche lässt sich benutzen, in deren Kork man ein rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr als Ausgangsrohr befestigt hat; doch geschieht es hierbei mitunter, dass beim Kochen ein Wassertropfen aus dem Ausgangsrohre in die siedende Schwefelsäure fällt und dabei eine Explosion hervorruft, welche den ganzen Apparat zertrümmert. Dieser Uebelstand wird durch die abgebildete Form der Flasche vollständig vermieden.

apparates löst man ca. 15 *g* Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser, taucht das an der grösseren Kugel des Apparates sitzende Rohrende in die in einem kleinen Gefässe befindliche Lösung, saugt am anderen Ende, bis die drei unteren Kugeln in horizontaler Stellung fast gefüllt sind und wischt das eingetauchte Ende mit einem zusammengedrehten Papierstreifen innen und aussen sorgfältig aus. Fig. 146 zeigt das Maass der Füllung des Apparates und zugleich diejenige Stellung, welche derselbe während des Versuchs einzunehmen hat, damit die kohlendioxydhaltige Luft, welche stets durch die Kugel *m* eintreten muss, bei jedem Uebergange in eine folgende Kugel aufs Neue gezwungen ist, durch die Kalilauge hindurch ihren Weg zu nehmen. In die Kugel des kleinen Chlorcalciumrohres *g* bringt man lose ein Stückchen Baumwolle, welches ein wenig in die enge Röhre hineinragt, darauf einige Stücke Aetznatron, in das Rohr Chlorcalciumstücke, welche wieder durch einen lockeren Baumwollenpfropfen am vorderen Ende festgehalten werden, und verbindet schliesslich das Rohr durch einen trockenen Kork luftdicht mit dem aus der kleineren Kugel des Kaliapparates vorstehenden Ende desselben.

Fig. 146.



Zur Ausführung des Versuchs legt man zunächst das Trichterröhrchen mit der ausgewaschenen Kohle in die Flasche *a*, schliesst dann den Hahn bei *b*, öffnet vorsichtig den Hahn des Aspirators und prüft solcherart, ob der ganze Apparat dicht schliesst, in welchem Falle weder in *d* noch in *f* Luftblasen aufsteigen dürfen, sobald nach einigen Secunden das aerostatische Gleichgewicht hergestellt ist. Man entfernt dann den Kaliapparat nebst dem Röhrchen *g*, um sie gemeinschaftlich zu wägen, und saugt inzwischen einige Liter kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat, indem man den Kautschukschlauch des Aspirators an das Rohr *e* anschliesst und den Hahn bei *b* öffnet, während *c* in seiner Lage auf dem Trichter verbleibt. Alsdann bringt man den gewogenen Kaliapparat an seine Stelle, legt den Aspirator vor denselben und öffnet wiederum vorsichtig den Hahn des letzteren, theils um nochmals den Apparat auf seine Dichtigkeit zu prüfen, hauptsächlich auch, um den Gasdruck im Inneren zu verringern und solcherart die Bewegung der Gase während des Versuchs zu erleichtern. Zu letzterem Zwecke bleibt der Aspirator auch bei den nachfolgenden Arbeiten mit dem Kaliapparate verbunden und der Hahn desselben geöffnet. Man entfernt nun das Rohr *c* und lässt durch den Trichter *b* vorsichtig 10 ccm einer Chromsäurelösung, welche durch Auflösen von 30 *g* käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser dargestellt ist, in die Flasche *a* zu dem dort befindlichen Trichterröhrchen mit dem Kohlenstoff laufen. Dann schliesst man den Hahn bei *b*, bringt 50 ccm concentrirte Schwefelsäure in den Trichter, lässt zunächst

einen Theil derselben durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns zu der Chromsäurelösung treten, schüttelt um und bringt nun langsam den Rest der Schwefelsäure hinzu. Man schliesst nun den Hahn des Trichters *b* und erwärmt gelinde die Flasche *a*, worauf sehr bald die Oxydation des Kohlenstoffs beginnt. Die Gasentwickelung sucht man durch Regulirung der Flamme derartig zu leiten, dass per Secunde zwei bis drei Gasblasen durch die Flasche *d* hindurchgehen. Wenn schliesslich die Gasentwickelung nachlässt (was nach etwa einer Stunde zu geschehen pflegt), erhitzt man die Flüssigkeit kurze Zeit bis zum völligen Sieden, steckt dann das Rohr *c* wieder auf *b*, schliesst den Hahn des Aspirators, dreht die Flamme unter der Kochflasche *a* aus und öffnet den Hahn bei *b*. In Folge der sofort beginnenden Condensation der in *a* eingeschlossenen Dämpfe füllt sich die Flasche allmälig mit Luft, welche durch *c* hindurchstreicht; wenn *a* abgekühlt ist und keine Luft mehr eintritt, öffnet man wieder den Hahn des Aspirators und saugt nun noch etwa 4 Liter Luft durch den Apparat hindurch. Alsdann wird der Kaliapparat nebst dem Rohre *g* abgenommen und gewogen. 100 Theile Kohlendioxyd enthalten 27,2727 .. Thle. Kohlenstoff (1 Thl. $CO_2 = {}^3/_{11}\,C$ [1]).

2) Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Den hierfür erforderlichen Apparat zeigt Fig. 147. Zur Aufnahme des zu verbrennenden Eisens dient ein etwa 65 cm langes, 15 bis 20 mm weites Verbrennungsrohr *f* aus Porcellan oder schwer schmelzbarem Glase, an beiden Enden durch einen luftdicht schliessenden Kork oder Kautschukstöpsel mit eingestecktem Glasrohre geschlossen [2]). Dasselbe ruht in dem Verbrennungsofen *g* in einer Eisenrinne und ragt an beiden Enden um einige Centimeter aus dem Ofen heraus; statt des abgebildeten Gasofens kann in Laboratorien, wo Leuchtgas nicht zur Verwendung steht, ein mit Holzkohlen geheizter länglicher Eisenkasten (unter der Benennung Liebig'scher Verbrennungsofen käuflich) benutzt werden. In allen Fällen muss die Feuerung derartig eingerichtet sein, dass der Inhalt des Rohres zu heller Rothgluth erhitzt werden kann, weshalb man

---

[1]) Literatur über ähnliche Methoden: Ullgren (Zerlegen mit Kupfervitriol), Zeitschr. für analyt. Chem. II, 430; Boussingault (Zerlegen mit Quecksilberchlorid), Dingler's polyt. Journ. Bd. 197, S. 25 u. 228; Weyl (Zerlegung durch den galvanischen Strom), Zeitschr. für analyt. Chem. I, 112, 250; Jüptner u. Gmelin (Oxydation der Eisenspäne durch Chromsäure und Schwefelsäure ohne vorausgehende Zerlegung), Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1883, S. 592, 1884, S. 708; s. Wiborgh (Messen der entstehenden Kohlensäure) „Stahl und Eisen" 1887, S. 465.

[2]) Um die leicht zu kleinen Fehlern Veranlassung gebende Anwendung eines Korks oder Kautschukstöpsels an der dem Kaliapparate zugekehrten Seite zu vermeiden, kann man auch ein an dieser Seite zu einer schlanken Spitze auslaufendes Rohr benutzen, welches durch ein übergeschobenes Stückchen Kautschukschlauch unmittelbar mit dem U-Rohre *h* verbunden wird. Die Oeffnung der Spitze muss mit derjenigen des Rohrschenkels *h* übereinstimmen und beide müssen dicht an einander stossen.

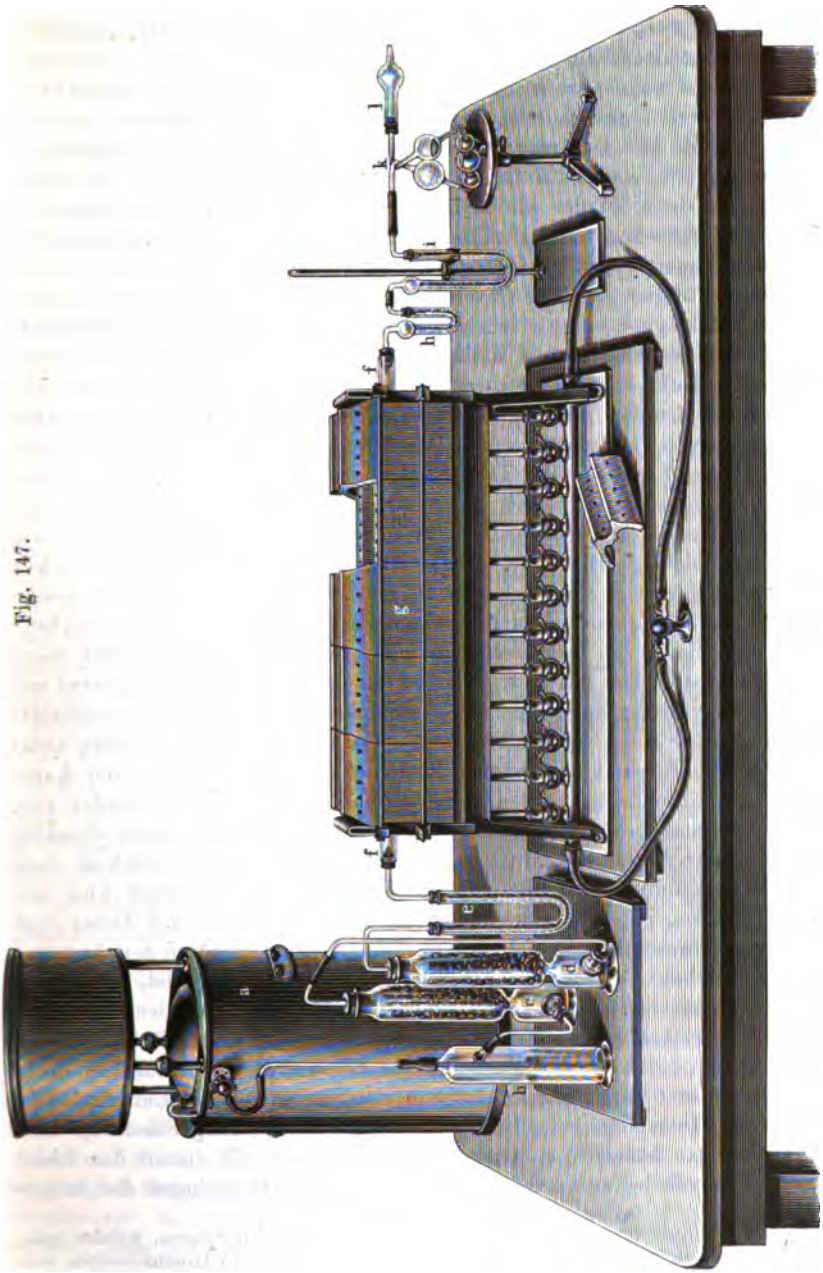


Fig. 147.

bei Legung der Gasröhren für den Verbrennungsofen den Durchmesser hinlänglich weit zu nehmen hat, so dass alle Brenner den genügenden Gasdruck erhalten. In das Verbrennungsrohr wird zunächst an der dem Kaliapparate zugekehrten Seite ein lockerer Pfropfen aus geglühtem Asbest so weit eingeschoben, dass er sich ungefähr da befindet, wo der Ofen zu Ende ist. Dahinter kommt eine Lage ausgeglühten grobkörnigen Kupferoxyds [1]), welches ungefähr $^2/_3$ der Rohrlänge innerhalb des Ofens einnimmt, dann wieder ein Asbestpfropfen und hinter demselben ein längliches Porcellan- oder Platinschiffchen mit der sehr fein zerkleinerten und flach ausgebreiteten Eisenprobe. In der Abbildung ist ferner *a* ein mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer, *b* eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, *c* enthält Stücke geglühten Bimssteins mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, *d* Kaliumhydroxyd in Stücken, *e* Chlorcalcium; das kleine Rohr *h* an der rechten Seite des Ofens enthält Glasperlen, die mit ca. 20 Tropfen gesättigter Chromsäurelösung befeuchtet sind (zur Oxydation von etwa entwickeltem schwefligsaurem Gas); *i* ist ein Chlorcalciumrohr, *k* und *l* ist der Kaliapparat nebst zugehörigem Chlorcalciumröhrchen, in genau derselben Weise vorgerichtet, wie es bei der vorigen Methode beschrieben wurde. Man prüft den zusammengestellten Apparat auf seine Dichtigkeit, indem man das Ende von *l* durch ein Stückchen Kautschukrohr mit eingestecktem Glasstäbchen schliesst und den Gasometerhahn öffnet, worauf nach wenigen Secunden in der Waschflasche *b* alles Aufsteigen von Gasblasen von selbst aufhören muss, entfernt dann den Kaliapparat, um ihn zu wägen und füllt nun zunächst den Apparat mit kohlendioxydfreier Luft, indem man den Sauerstoffgasometer ausschaltet und entweder einen mit Luft gefüllten Gasometer an dessen Stelle setzt oder mit Hülfe eines am anderen Ende des Apparates vorgelegten Aspirators Luft hindurchsaugt. Dann legt man den Kaliapparat wieder vor, prüft nochmals auf dichten Verschluss und beginnt nun ganz allmälig das Kupferoxyd zur Rothgluth zu erhitzen, indem man zunächst an dem in der Abbildung rechts befindlichen Ende des Ofens beginnt und mit der Erhitzung gegen das Schiffchen zu vorrückt. Während dieser Zeit lässt man ununterbrochen einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen. Wenn das Kupferoxyd sich in Gluth befindet, wird auch das Schiffchen mit seinem Inhalte zum Glühen erhitzt und der Luftstrom derartig verstärkt, dass per Secunde etwa zwei Blasen durch die Waschflasche *b* hindurchgehen. Nachdem das Eisen etwa $^1/_2$ Stunde im Luftstrome geglüht hat, legt man den Sauerstoffgasometer vor und leitet nun statt der atmosphärischen Luft etwa zwei Stunden lang Sauerstoff hindurch (bei zu frühzeitiger Anwendung des Sauerstoffs sintert das Eisen an der Oberfläche zusammen und erschwert das Eindringen des Sauer-

[1]) Das käufliche Kupferoxyd enthält fast immer noch Säuren, welche beim Glühen entweichen, und muss deshalb in einem Rohre unter Hindurchleiten von Luft so lange geglüht werden, bis feuchtes Lackmuspapier nicht mehr durch das entweichende Gas geröthet wird.

stoffs). Alsdann verdrängt man wieder das im Apparate befindliche Sauerstoffgas nebst dem noch zurückgebliebenen Kohlendioxyd durch atmosphärische Luft, lässt dabei langsam durch allmäliges Auslöschen der Flamme erkalten, entfernt den Kaliapparat und wägt. Das im Schiffchen zurückgebliebene oxydirte Eisen prüft man durch Behandeln in einem Reagirgläschen mit verdünnter Salzsäure darauf, ob die Oxydation vollständig war (Gasentwickelung bei unvollständiger Verbrennung, Geruch nach Kohlenwasserstoffgas).

Es ist selbstverständlich, dass man dasselbe Verfahren auch benutzen kann, um den durch Behandeln des Eisens mit Kupferammoniumchlorid oder anderen Lösungsmitteln abgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen, nachdem er, wie bei der vorigen Methode, auf einem Asbestfilter gesammelt und dann bei ganz gelinder Wärme getrocknet wurde. Zur Einschlagung dieses umständlicheren Weges wird jedoch nur selten Veranlassung vorliegen.

Graphit. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von halbirtem 2 bis 3 g, von weissem Eisen oder Stahl 4 bis 5 g in vorher bis nahe zum Sieden erhitzter Salzsäure (für jedes Gramm Eisen 10 bis 12 ccm) auf, kocht, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, die Lösung in einem bedeckten Becherglase oder in einem Erlenmeyer-Kolben mindestens ½ Stunde lang, sammelt den Rückstand auf einem Asbestfilter, wie es für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch die Kupferammoniumchloridmethode benutzt wird, wäscht zunächst mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge vier- bis fünfmal oder nöthigenfalls so lange, bis das Filtrat völlig farblos ist, hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech), schliesslich einige Male mit Aether. Man verdrängt nun entweder den zurückbleibenden Aether mit Wasser und bestimmt den Graphit durch Oxydation in dem McCreath-Ullgren'schen Apparate (S. 451), oder man trocknet bis zur vollständigen Verflüchtigung des Aethers und verbrennt direct im Sauerstoffstrome.

Gebundener Kohlenstoff. Wenn der Gesammtkohlenstoff und der Graphit bestimmt sind, ergiebt der Unterschied aus beiden den Gehalt an gebundener Kohle. Eine unmittelbare Bestimmung desselben wird durch die nachstehend beschriebene colorimetrische oder Eggertz'sche Kohlenstoffprobe ermöglicht. Dieselbe eignet sich vorzugsweise zur Kohlenstoffbestimmung in solchen Eisensorten, deren Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zugleich der Gesammtkohlenstoffgehalt ist, welche also Graphit nicht enthalten, und deren Kohlenstoffgehalt nicht sehr beträchtlich ist, d. i. im schmiedbaren Eisen. Sie besitzt den grossen Vortheil, dass die erforderlichen Geräthe ausserordentlich einfach sind und dass man im Stande ist, gleichzeitig mehrere Bestimmungen neben einander durchzuführen. Aus diesen Gründen bildet sie ein sehr nütz-

liches Mittel zur Ueberwachung des Betriebes in solchen Fällen, wo Eisen- oder Stahlsorten von ganz bestimmtem Kohlenstoffgehalte erzeugt werden sollen, also auf Flusseisen- und Stahlhütten. Es ist auch bei starkem Betriebe nicht schwierig, mit Hülfe der Eggertz'schen Probe alle im Laufe des Tages erfolgenden Einsätze auf ihren Kohlenstoffgehalt zu untersuchen.

Colorimetrische oder Eggertz'sche Kohlenstoffprobe. Dieselbe beruht auf dem Umstande, dass bei der Behandlung eines Kohlenstoffeisens mit Salpetersäure unter gewissen Vorsichtsmaassregeln aller gebundene Kohlenstoff aufgelöst und der Lösung eine Färbung ertheilt wird, deren Tiefe zu der Menge des aufgelösten Kohlenstoffs im geraden Verhältniss steht. Die Kohlenstoffgehalte zweier Lösungen, deren Farbentöne übereinstimmen, verhalten sich wie die Raummengen derselben. Ist der Kohlenstoffgehalt der einen Lösung bekannt, so ergiebt eine einfache Rechnung denjenigen der zweiten. Die Anwesenheit von Mangan, Kupfer, Kobalt, Nickel, Phosphor, Schwefel, Silicium beeinflusst nicht die Richtigkeit der Bestimmung. Dagegen ist es besonders bei Untersuchung von Stahl nothwendig, dass die vorausgegangene Bearbeitung der zu dem Vergleiche benutzten Stahlproben dieselbe sei; der Kohlenstoff gehärteten Stahls färbt weniger dunkel als der im ausgeglühten Stahle enthaltene [1]).

Zur Ausführung der Untersuchung sind erforderlich: 1) Einige Probirröhrchen, ungefähr 100 mm lang und 10 mm weit. 2) Ein aus Kupfer gefertigtes Wasserbad zum Einhängen der Reagircylinder. Gut geeignet ist ein cylindrisches Gefäss von ungefähr 150 mm Durchmesser, 120 mm Höhe mit abnehmbarem Deckel; in dem letzteren befinden sich, im Kreise angeordnet, eine Anzahl Oeffnungen, in welche die erwähnten Probirröhrchen eingehängt werden können, so dass sie mit ihrem Rande auf dem Deckel ruhen, ohne hindurch zu fallen; eine Oeffnung in der Mitte des Deckels dient zur Aufnahme eines Korkes, durch welchen ein Thermometer hindurchgesteckt ist, so dass die Quecksilberkugel desselben in das Wasser eintaucht. 3) Eine Anzahl Messröhren mit Fuss und eingeschliffenem Stöpsel, ungefähr 12 mm im Inneren weit, 275 mm hoch, für 30 ccm Inhalt, welche von unten anfangend in $^1/_{10}$ ccm getheilt sind [2]). Es ist nothwendig, dass sowohl der innere Durchmesser als die Wandstärke der Messröhren genau übereinstimmen. 4) Einige Proben von Stahl, beziehentlich Flusseisen, deren Kohlenstoffgehalt durch Gewichtsanalyse zuvor genau bestimmt worden ist. In Folgendem sollen dieselben als „Normalstähle" bezeichnet werden; ihr Zweck ergiebt sich aus dem über das Wesen der Kohlenstoffprobe bereits Gesagten. Da es für einen genauen Ausfall der Probe wünschenswerth ist, dass der Kohlenstoffgehalt des Normalstahls wie des zu

[1]) Vergl. hierüber: „Stahl und Eisen" 1886, S. 376 (Osmond u. Werth).
[2]) Bei C. Desaga in Heidelberg vorräthig.

untersuchenden Stahls (Flusseisens) nicht allzu weit aus einander liege, suche man sich für Untersuchung härterer Stahlsorten (Werkzeugstahls) einen Normalstahl mit ungefähr 1 Proc. Kohlenstoff, für Untersuchung mittelharten Stahls einen solchen mit 0,4 bis 0,6 Proc., für weiches Flusseisen eine Flusseisenprobe mit 0,15 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff zu verschaffen. Auf Werken, deren Erzeugnisse keine grossen Unterschiede in den Kohlenstoffgehalten aufweisen, genügt es, einen einzigen Normalstahl mit entsprechendem Kohlenstoffgehalte vorräthig zu halten.

Man wägt sowohl von dem Normalstahle als von jeder der zu untersuchenden Stahl- oder Eisenproben genau 0,1 g ab, bringt die Proben in die erwähnten Probirröhrchen, welche man durch ein angeklebtes Papierstreifchen oder in sonst geeigneter Weise bezeichnet, und geht nun an das Auflösen derselben. Man benutzt hierzu chlorfreie Salpetersäure[1]) von 1,2 specif. Gew. Für den richtigen Ausfall der Probe ist es nothwendig, dass die verbrauchte Säuremenge im ungefähren Verhältnisse zu dem anwesenden Kohlenstoffgehalte stehe; ist daher der letztere annähernd bekannt, so setzt man bei

Eisen- oder Stahlsorten mit weniger als	0,3	Proc. Kohlenstoff	2,5 ccm Säure
„ „ „ „	0,3	„ „	3 „ „
„ „ „ „	0,5	„ „	3,5 „ „
„ „ „ „	0,8	„ „	4 „ „
für noch kohlenstoffreicheren Stahl			5 „ „

sofort hinzu; ist der Kohlenstoffgehalt auch nicht einmal annähernd bekannt, so fügt man zunächst 2,5 ccm Säure hinzu und vermehrt diese Menge, wenn die dunkle Farbe der Lösung oder die in derselben schwimmenden Flocken auf höheren Kohlenstoffgehalt deuten. Eine zu reichliche Säuremenge beeinträchtigt die Richtigkeit der Bestimmung weniger als eine zu knapp bemessene Menge. Damit beim Lösen eine zu starke Erhitzung und heftiges Aufschäumen vermieden werde, stellt man die Proben sofort nach dem Säurezusatz in kaltes Wasser. Erst wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, hängt man die Röhrchen in das kupferne Wasserbad und erwärmt das Wasser in demselben auf 80° C., welche Temperatur bis zur Beendigung der Lösung aufrecht erhalten wird. Die eingehängten Röhrchen hält man während dieser Zeit durch aufgelegte Tiegeldeckel verschlossen, nimmt sie jedoch von Zeit zu Zeit heraus, um sie umzuschütteln, wodurch die Lösung erheblich beschleunigt wird. Die Lösung ist beendigt, wenn alle in der Flüssigkeit schwimmenden braunen Flocken vollständig verschwunden sind und auch beim Umschütteln keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar ist. Nach der Höhe des Kohlenstoffgehaltes schwankt die hierfür erforderliche Zeit zwischen 1 bis $2^1/_2$ Stunden. Durch Eintauchen in kaltes Wasser kühlt

[1]) Nach Eggertz vermag schon $^1/_{10}$ mg Chlor einer Lösung von 0,1 g Eisen in 2,5 ccm Salpetersäure eine deutlich gelbe Färbung zu ertheilen.

man die Proben (welche hierbei vor dem unmittelbaren Sonnenlichte geschützt werden müssen) auf Zimmertemperatur ab und spült sie in die oben erwähnten Messröhren, um sie hier mit Wasser so weit zu verdünnen, bis ihre Färbung genau übereinstimmt, wenn man sie gegen das Licht oder gegen ein Blatt weissen Papiers hält. Die Menge der Lösung darf jedoch in keiner der Messröhren weniger als 8 ccm betragen, weil sonst durch das gelöste Eisen der Farbenton etwas beeinflusst werden kann. Um Täuschungen bei der Beurtheilung der Färbungen zu vermeiden, stelle man die Messröhre, welche die Normallösung enthält, abwechselnd an die linke und rechte Seite der zu prüfenden Lösung[1]). Ist n die Menge der Normallösung in Cubikcentimetern, c ihr Kohlenstoffgehalt in Procenten, p die Menge der zu prüfenden Lösung, wenn ihre Farbe mit derjenigen der Normallösung übereinstimmt, und x der gesuchte Kohlenstoffgehalt derselben, so ergiebt sich die Beziehung $x = \frac{c \times p}{n}$. Liegen Stahlsorten mit mindestens 0,8 Proc. Kohlenstoffgehalt vor, so kann man die Rechnung noch vereinfachen, indem man die Normallösung auf so viele Cubikcentimeter verdünnt, als der Normalstahl Zehntelprocente Kohlenstoff enthält (also z. B. bei einem Normalstahle mit 0,94 Proc. Kohlenstoff auf 9,4 ccm); die Anzahl Cubikcentimeter der zweiten Lösung braucht dann nur durch 10 dividirt zu werden, um den Kohlenstoffgehalt in Procenten zu ergeben.

Will man den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff weissen Roheisens nach dieser Methode bestimmen, so löst man nur 0,05 g desselben in 7 ccm Salpetersäure, von dem Normalstahle dagegen, wie gewöhnlich, 0,1 g; die Anzahl Cubikcentimeter der Roheisenlösung, welche bei der Farbenübereinstimmung sich ergeben hatte, wird alsdann verdoppelt.

Da die in der beschriebenen Weise bereitete Normallösung ziemlich rasch ihre Farbe ändert, so muss man für jede neue Bestimmung auch die Normallösung frisch bereiten. Normallösungen aus organischen Körpern (gebranntem Zucker, Kaffee) haben sich nicht als haltbar erwiesen. Neuerdings empfiehlt Eggertz für diesen Zweck eine Lösung der Chloride des Eisens, Kobalts und Kupfers. Jede der einzelnen Lösungen enthält 0,01 g Metall in 1 ccm; sie werden bereitet, indem man die neutralen Lösungen mit Wasser verdünnt, welches für das Eisenchlorid 1,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht, für die anderen beiden Salze 0,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure enthält. 8 ccm Eisen-, 6 ccm Kobalt- und 3 ccm Kupferlösung werden mit 5 ccm Wasser vermischt, welches 0,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure enthält;

---

[1]) Um die Vergleichung der Farben unabhängig von der Lichtvertheilung im Zimmer zu machen, empfiehlt Eggertz die Anwendung einer aus Brettchen gefertigten, innen mit matter schwarzer Farbe überzogenen Kammer, in welche die Messröhren gestellt werden. Dieselbe ist vorn und hinten offen, ihre Höhe beträgt 80 mm, die Breite vorn 26 mm, hinten 120 mm. An der Vorderkante des oberen Brettes sind Einschnitte angebracht, in welche die Röhren hineintreten und welche während der Beobachtung durch aufgeheftetes Papier geschlossen werden.

die Färbung einer solchen Mischung entspricht derjenigen einer Normallösung mit 0,1 Proc. Kohlenstoff in 1 ccm. Durch Wasserzusatz lässt sich eine solche Normallösung auf jeden geringeren Concentrationsgrad verdünnen [1]).

Silicium. Die in Folgendem beschriebenen zwei Methoden liefern gleich gute Ergebnisse und erfordern ungefähr die gleiche Zeit. Die als Schwefelsäuremethode bezeichnete ist besonders da empfehlenswerth, wo häufig mehrere Siliciumbestimmungen neben einander ausgeführt werden, z. B. bei Hochofenwerken, welche Giessereiroheisen darstellen; die Schmelzmethode ist in solchen Fällen die geeignetere, wenn nur vereinzelte Siliciumbestimmungen vorkommen oder wenn die Siliciumbestimmung mit der Phosphorbestimmung (siehe unten) verbunden werden soll.

Schwefelsäuremethode. Man löst von grauem Roheisen 2 bis 3 g, von weissem Roheisen oder schmiedbarem Eisen 5 bis 10 g in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht (für jedes Gramm zu lösenden Eisens gebraucht man 12 ccm Salpetersäure) derartig auf, dass man, um ein allzu heftiges Aufschäumen zu vermeiden, das Eisen nach und nach in die in einem geräumigen Becherglase befindliche Säure einschüttet und erst, wenn die starke Gasentwickelung nachgelassen hat, einige Zeit auf dem Sandbade erwärmt, ohne vollständig einzudampfen. Den Inhalt des Glases giesst man alsdann in einen geräumigen Porcellantiegel (etwa 85 mm oben weit und 50 mm hoch), spült mit möglichst wenig Wasser nach [2]), fügt unter Umschwenken vorsichtig reine concentrirte Schwefelsäure (1,5 ccm für jedes Gramm Eisen) hinzu und dampft auf dem Sandbade oder Drahtnetze zur Trockne. Den Tiegel sammt seinem Inhalte glüht man etwa $^1/_2$ Stunde lang in einer vorher zur Hellrothgluth erhitzten Muffel, wobei aller Kohlenstoff verbrennt. Man lässt erkalten, fügt zum Rückstande concentrirte Salzsäure (für jedes Gramm Eisen 12 ccm) und erwärmt bis zur völligen Zersetzung. Die Kieselsäure bleibt rein zurück. Man wäscht dieselbe so viel wie thunlich durch Decantation mit verdünnter Salzsäure aus, bringt sie aufs Filter und mit diesem, ohne zu trocknen (vergl. Anmerkung a. S. 436), in den Platintiegel, glüht erst gelinde, zuletzt stark, lässt im Exsiccator erkalten und wägt die Kieselsäure. 100 Thle. Kieselsäureanhydrid enthalten 46,73 Thle. Silicium.

---

[1]) Solche künstliche Normallösungen sind beim Diener der Bergschule zu Stockholm käuflich.

Neuere Literatur über colorimetrische Kohlenstoffproben: Berg- und Hüttenmänn.-Zeitung, 1881, S. 261; 1883, S. 6 und 435. Ueber ein von Stead abgeändertes Verfahren für kohlenstoffarmes Eisen: Berg- und Hüttenmänn.-Zeitung, 1884, S. 499.

[2]) Wenn man nur 2 oder 3 g Eisen zur Untersuchung verwendet, kann auch die Auflösung im Tiegel selbst bewirkt und das Umgiessen vermieden werden. Den Tiegel hält man während des Auflösens mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt.

Schmelzmethode. Man löst dieselbe Menge Eisen wie bei der vorigen Methode in Salpetersäure (12 ccm auf 1 g Eisen) unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf, spült die Lösung sammt allem ungelöst Gebliebenen (Graphit, Kieselsäure) in eine Abdampfschale und dampft auf dem Sandbade zur vollständigen Trockne, wobei man gegen Ende des Eindampfens durch Rühren mit einem Glasstabe das Umherspritzen des Inhalts vermeidet. Man lässt abkühlen [1]), fügt für jedes Gramm gelösten Eisens 8 ccm conc. Salzsäure hinzu (1,19 spec. Gew.), erwärmt längere Zeit, dampft abermals ein, ohne jedoch den Rückstand sehr stark zu erhitzen [2]), bringt nochmals conc. Salzsäure (5 bis 6 ccm für jedes Gramm Eisen) hinzu, erwärmt bis zur beendigten Lösung alles Löslichen, verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt durch ein nicht zu grosses Filter und wäscht mit Wasser so lange aus, bis das Durchlaufende mit Kaliumeisencyanür oder Sulfocyankalium keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Auf dem Filter hinterbleibt die Kieselsäure und der Graphit, nebst einer kleinen Menge ungelöst gebliebenen Eisens und Mangans. Man glüht in einem geräumigen Platintiegel (am besten nach voraufgegangener Trocknung), bis die Kohle ganz oder doch zum grössten Theile verschwunden ist, fügt zu dem Rückstande die ungefähr sechsfache Menge Natriumkaliumcarbonat, welchem man, sofern noch unverbrannte Kohle anwesend sein sollte, etwas Salpeter beimischt, schliesst durch Schmelzen auf, scheidet durch Eindampfen der in Wasser aufgeweichten Schmelze mit Salzsäure die Kieselsäure in bekannter Weise (vergl. S. 436) ab, glüht und wägt.

Beim Schweisseisen und Schweissstahle entstammt die nach einer der vorbeschriebenen Methoden abgeschiedene Kieselsäure gewöhnlich zum grössten Theile der dem Eisen mechanisch beigemengten Schlacke und nur zum geringen Theile dem Siliciumgehalte des Eisens. Für die Siliciumbestimmung im Schweisseisen ist es deshalb nothwendig, die Schlacke desselben in der unten beschriebenen Weise abzuscheiden, zu untersuchen und den Kieselsäuregehalt derselben zu berücksichtigen.

Mangan. Die bei Besprechung der Erzuntersuchungen beschriebenen maassanalytischen Methoden zur Bestimmung des Mangans eignen sich bei Berücksichtigung der nachfolgend angegebenen erforderlichen

---

[1]) Soll die später erfolgende Eisenlösung zur Phosphorbestimmung benutzt werden, so erleidet das Verfahren insofern eine Aenderung, als in diesem Falle eine länger fortgesetzte stärkere Erhitzung des Schaleninhalts nach beendigtem Eindampfen erforderlich ist.

Ausführlicheres hierüber ist unter Phosphorbestimmung mitgetheilt. In diesem Falle kann die Benutzung eines Porcellantiegels zum Eindampfen und Glühen, wie bei der Schwefelsäuremethode, zweckmässig sein.

[2]) Das abermalige Eindampfen hat lediglich den Zweck, das spätere Filtriren zu erleichtern. Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure, so verstopft die in schleimiger Form abgeschiedene Kieselsäure oft dermaassen das Filter, dass das Filtriren und Auswaschen mehrere Tage in Anspruch nehmen kann.

Aenderungen des Verfahrens nicht minder gut für die Bestimmung des Mangans im Eisen [1]). Ausser diesen kann eine dritte unten beschriebene maassanalytische Manganbestimmungsmethode, die Chloratmethode, ihrer Raschheit und Zuverlässigkeit halber für Untersuchung aller Eisensorten und Legirungen mit mehr als 1 Proc. Mangan ganz besonders empfohlen werden. Neben dieser ist in solchen Fällen, wo es sich um eine rasche annähernde Bestimmung hoher Mangangehalte (in Eisenmanganen und Spiegeleisen) handelt, die beschriebene mittelbare Manganbestimmung geeignet. Für tägliche Bestimmungen kleiner Mangangehalte (bis 1,5 Proc.) endlich, wie sie vornehmlich im Flusseisen und in manchen Roheisensorten auftreten, hat sich die beschriebene colorimetrische Manganbestimmung als ganz besonders nützlich erwiesen, welche in sehr kurzer Zeit (1 Stunde) die Bestimmung kleiner Mangangehalte mit grosser Schärfe ermöglicht, aber unzuverlässig wird, wenn der Mangangehalt erheblich über das angegebene Maass hinausgeht.

Hinsichtlich sonstiger Manganbestimmungsmethoden für Untersuchung von Eisen und Eisenmanganen muss auf die ziemlich umfängliche, diesen Gegenstand betreffende Literatur verwiesen werden [2]).

Pattinson's Methode. Man löst von Eisenmanganen etwa 0,3 g, von Spiegeleisen 0,5 g, von noch manganärmerem Eisen 1 bis 2 g in Salpetersäure (12 ccm auf 1 g Eisen) auf, fügt Salzsäure (ebenfalls 12 ccm auf 1 g Eisen) und, wenn erforderlich, Eisenchloridlösung in solcher Menge hinzu, dass die Menge des anwesenden Eisens mindestens halb so gross ist wie diejenige des Mangans, vertreibt die überschüssige Säure so viel als thunlich durch Eindampfen auf einen kleinen Rest und verfährt alsdann wie bei Erzuntersuchungen (S. 423).

Volhard's Methode. Man löst so viel des zu untersuchenden Eisenmangans oder Spiegeleisens (für manganärmere Eisensorten ist die

[1]) Die Anwendung der Volhard'schen Methode ist bei Eisenuntersuchungen etwas zeitraubender als bei Erzuntersuchungen in Folge des Umstandes, dass die Ueberführung in schwefelsaure Lösung, wie aus der unten folgenden Beschreibung des Verfahrens sich ergiebt, weniger einfach sich gestaltet. Vermeidet man jedoch einen Ueberschuss der erforderlichen Salpeter- und Salzsäure, so ist der Mehrverbrauch an Zeit nicht bedeutend.

[2]) Särnström: Berg- und Hüttenmänn.-Zeitung, Bd. 40, S. 425. Schöffel und Donath: Oester. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, Bd. 31, S. 229. Chloratmethode in verschiedener Ausführung: Transactions of the American Institute of Mining Engineers, vol. IX, p. 397 (Ford), vol. X, p. 100 und 101 (Kent und Williams), vol. XII, p. 75 (Troilius), p. 79 (Mackintosh); Revue universelle des mines, vol. XIII, p. 460 (Raymond); Chemikerzeitung 1883, Nr. 69 und 1885, Nr. 61 (Hampe); ferner „Stahl und Eisen" 1885, S. 782 und 1886 S. 150 (Reinhardt). Ueber eine rasche gewichtsanalytische Manganbestimmung: „Stahl und Eisen" 1886, S. 98 (Müller); über die neue Meineke'sche Manganbestimmung: „Stahl und Eisen" 1886, S. 590 (Müller); über eine Abänderung der titrimetrischen Manganbestimmung durch Kaliumpermanganat: „Stahl und Eisen" 1887, S. 399 (Brand).

Methode nicht gut geeignet), dass die Lösung 0,3 bis 0,5 g Mangan enthält, in Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht (12 ccm für 1 g der Probe), dampft in einer Porcellanschale auf dem Sandbade zur vollständigen Trockne ein, stellt die noch heisse Schale auf eine zum Glühen gebrachte Eisenplatte und erhitzt sie auf derselben bis zur völligen Zerstörung der Kohlenstoffverbindungen, wozu 45 bis 60 Minuten Zeit erforderlich sind [1]). Den Rückstand behandelt man mit concentrirter Salzsäure (1,19 spec. Gewicht) bis zur völligen Lösung alles Löslichen; alsdann fügt man Schwefelsäure in einigem Ueberschusse hinzu, dampft auf dem Sandbade bis zur völligen Austreibung der Salzsäure ein und verfährt mit dem Rückstande wie bei Erzuntersuchungen (S. 425).

Chloratmethode (nach Ford, Troilius, Hampe, Williams und Anderen). In einem Erlenmeyer-Kolben von ungefähr 85 mm Durchmesser am Boden bei 220 mm Höhe löst man von Eisenmanganen 0,3 bis 0,5 g, von Spiegeleisen 1 g, von manganärmerem Eisen 2 bis 3 g in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf, und zwar verwendet man, wenn das Gewicht der Probe 1 g oder weniger beträgt, 20 bis 25 ccm Säure, für jedes Gramm Eisen mehr 10 ccm [2]). Man erwärmt allmälig bis zum Sieden und fährt damit fort, bis nicht nur alle rothen Dämpfe vollständig verschwunden sind, sondern auch aus dem Halse des Kolbens dichte weisse Nebel entweichen, ein Zeichen, dass die Säure ihren richtigen Concentrationsgrad erreicht hat. Nunmehr fügt man zu der ununterbrochen in gelindem Sieden erhaltenen Flüssigkeit wiederholt Kaliumchlorat in Pausen von 2 bis 3 Minuten und zwar jedesmal etwa eine Löffelspitze voll (0,5 bis 0,6 g). Manganhyperoxyd wird als schwarzer Niederschlag ausgeschieden, während Chlorigsäure in Form gelbgrüner, bisweilen unter schwacher Verpuffung sich zersetzender Dämpfe entweicht. Den Kaliumchloratzusatz wiederholt man so lange, als die Bildung der gelbgrünen Dämpfe anzeigt, dass die Oxydation des Mangans noch nicht beendet ist. Gewöhnlich wird, wenn man in der vorbeschriebenen Weise verfährt, nach etwa 15 Minuten, also nach fünf- bis sechsmaligem Zusatze von Kaliumchlorat, der Process beendet sein. Man rechnet, dass die Menge des verbrauchten Kaliumchlorats mindestens das Zehnfache von der Menge des anwesenden Mangans betragen soll; ein mässiger Ueberschuss bringt keinen Nachtheil, während bei zu geringem Zusatze die Fällung unvollständig bleibt. Nach dem letzten Zusatze kocht man noch etwa 10 Minuten lang, lässt

[1]) Durch Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zu der Lösung vor dem Eindampfen soll die Zerstörung der Kohlenstoffverbindungen befördert werden. Wendet man, wie bei der Siliciumbestimmung angegeben, einen geräumigen Porcellantiegel statt der Schale an, so lässt sich durch Glühen über freier Flamme die Kohlenstoffverbrennung beschleunigen.

[2]) Wendet man zu reichliche Säuremengen an, so bleiben nach meinen Beobachtungen regelmässig grössere Mengen des Mangans ungefällt.

etwas abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser auf ungefähr 200 ccm, bringt den Niederschlag auf ein Doppelfilter aus rasch filtrirendem Papier zweckmässiger Weise unter Anwendung eines Piccard'schen Saugerohrs oder einer sonstigen Saugvorrichtung, und wäscht mit kaltem oder warmem Wasser aus, bis das Filtrat durch Jodkaliumstärkelösung nicht mehr blau gefärbt wird [1]). Heftiges Spritzen mit der Spritzflasche muss vermieden werden, da der feine Niederschlag sonst leicht trübe durch das Filter geht. An den Wänden des Kolbens haftende Theile des Niederschlages belässt man an Ort und Stelle, wobei man nur Sorge trägt, den Kolben gut auszuspülen. Nach beendigtem Auswaschen bringt man das Filter sammt dem Niederschlag in den Fällungskolben zurück und behandelt es hier entweder genau wie bei der Pattinsonmethode mit saurer Eisenvitriollösung, oder — was vorzuziehen ist — man verwendet statt der Eisenvitriollösung eine Oxalsäurelösung, dargestellt durch Auflösen von 16 g Oxalsäure in einem Gemische von 1600 ccm Wasser und 400 ccm concentrirter Schwefelsäure. Mit der Pipette bringt man von dieser Lösung 50 bis 80 ccm in den Kolben, fügt etwa 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt unter öfterem Umschütteln auf etwa 60°, wobei der Niederschlag sich unter Kohlendioxydentwickelung ziemlich rasch löst. Ist die Lösung völlig beendet, so wird mit Chamäleonlösung titrirt, wobei man sich hütet, dass die niederfallenden Tropfen unmittelbar das Filterpapier treffen. Eine ganz gleiche Menge der Oxalsäurelösung, wie man zur Auflösung des Manganniederschlages verwendete, misst man in ein Becherglas oder einen Kolben, wirft zwei Filter von gleicher Grösse, wie zum Filtriren des Niederschlages benutzt werden, hinein, verdünnt mit Wasser, erwärmt auf 60° und titrirt ebenfalls. Der Unterschied in der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit dem Titer der Chamäleonlösung auf Mangan, ergiebt den Mangangehalt. Der Titer auf Mangan ist derselbe wie bei der Benutzung von Eisenvitriollösung statt der Oxalsäurelösung; man hat, um ihn zu finden, den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,491 zu multipliciren. (Vergleiche Pattinsonmethode S. 423.)

Mittelbare Manganbestimmung. Man löst 0,5 bis 1 g des zu untersuchenden Spiegeleisens oder Eisenmangans [2]) bei Luftabschluss (S. 419) in verdünnter Schwefelsäure, bestimmt durch Titrirung mit Chamäleonlösung (beziehentlich Bichromatlösung) den Eisengehalt und addirt für Kohlenstoff und fremde Körper hinzu:

---

[1]) Um sich zu überzeugen, ob die Fällung des Mangans vollständig gewesen sei, empfiehlt es sich, einige Cubikcentimeter des zuerst erfolgenden Filtrats mit etwas Bleisuperoxyd und Salpetersäure zu kochen und durch ein geglühtes Asbestfilter zu filtriren. Rothfärbung der Flüssigkeit zeigt einen Mangangehalt an, ist jedoch die Rothfärbung nur schwach, so kann dieselbe als unwesentlich vernachlässigt werden.

[2]) Für Untersuchung manganarmen Eisens ist die Methode nicht anwendbar.

bei einem Eisengehalte bis	20	Proc.	. . .	7,5	Proc.
„ „ „ „	45	„	. . .	6,5	„
„ „ „ „	65	„	. . .	6,0	„
„ „ „ über	65	„	. . .	5,5	„

Der Rest ist Mangan.

Colorimetrische Manganbestimmung[1]). Dieselbe ist, wie schon erwähnt wurde, sehr geeignet für Eisensorten mit niedrigem Mangangehalte, verliert aber an Zuverlässigkeit, wenn der Mangangehalt über 1,5 Proc. hinausgeht.

Man bedarf für dieselbe einer Normallösung, dargestellt durch Auflösen von 0,072 g krystallisirtem Kaliumpermanganat in 500 g Wasser. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,05 mg Mangan. Etwa alle vier Wochen muss die Lösung frisch bereitet werden, da sie allmälig ihre Farbe ändert; sie wird an einem schattigen Orte aufbewahrt.

Von dem zu untersuchenden Eisen löst man genau 0,2 g in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben in 15 bis 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure unter Erwärmen auf, lässt abkühlen, verdünnt die Lösung, ohne zu filtriren, bis zur Marke mit destillirtem Wasser und schüttelt, um gleichmässige Mischung zu erzielen, gut um. Für jede anzustellende Probe nimmt man von dieser Lösung mit einer Pipette 10 ccm heraus (so dass man, wenn man will, 9 bis 10 Vergleichsuntersuchungen anstellen kann), bringt dieselben in ein Becherglas von ca. 50 ccm Inhalt und fügt 2 ccm Salpetersäure hinzu; erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme, fügt eine kleine Menge Bleisuperoxyd hinzu, so dass dasselbe in einigem Ueberschusse zugegen ist und theilweise ungelöst bleibt, schüttelt um und erhitzt noch einige Minuten zum Sieden. Alsdann lässt man etwas abkühlen und den Rückstand des ungelösten Bleisuperoxyds sich absetzen, filtrirt das Klare durch ein geglühtes und mit Chamäleonlösung, dann mit Wasser ausgewaschenes Asbestfilter in eine der Standbüretten, wie sie zur colorimetrischen Kohlenstoffprobe benutzt werden (S. 458) und wäscht den Rückstand im Glase, ohne ihn aufzurühren, mit möglichst wenig Wasser aus. Sobald das Durchlaufende vollständig farblos ist, hört man mit Auswaschen auf.

In eine zweite gleiche Bürette bringt man — am besten mit einer Pipette — von der oben erwähnten Normallösung 1 bis 4 ccm, je nachdem die rothe Farbe der zu prüfenden Eisenlösung lichter oder dunkler erscheint, und verdünnt dieselben vorsichtig so lange mit Wasser, bis beide Lösungen, gegen das Licht oder ein Blatt weisses Papier gehalten, gleiche Farbentöne zeigen. Eine einfache Rechnung ergiebt nun den gesuchten Mangangehalt. Bezeichnet

a die Anzahl der von der Normallösung entnommenen Cubikcentimeter,

[1]) Nach Peters, Pichard u. A.

b die Anzahl der Cubikcentimeter, auf welche jene *a* ccm verdünnt werden mussten, damit der gleiche Farbenton, als ihn die zu prüfende Eisenlösung besass, erschien,

c die Anzahl der Cubikcentimeter der zu untersuchenden Eisenlösung,

so ist der Mangangehalt der Eisenlösung:

$$\frac{ac}{4b} \text{ Procente.}$$

Man stelle mindestens vier Proben nach einander an und nehme den Durchschnitt derselben, wobei man stets das nämliche Filter wieder zum Filtriren benutzt. Sollte das Ergebniss der ersten Probe erheblich niedriger ausfallen als das der folgenden, wie es vorkommt, wenn das Asbestfilter noch oxydirbare Körper enthält, so lasse man dasselbe ausser Betracht.

Rathsam ist es, das Asbestfilter ziemlich dicht zu stopfen, weil sonst leicht Theilchen des überschüssig zugesetzten Bleisuperoxyds durch das Filter gehen und der Lösung, in welcher sie suspendirt bleiben, eine dunklere Farbe verleihen. Bemerkt man diesen Vorgang, so ersetzt man am besten das durchlässige Filter durch ein frisches. Zum Filtriren benutzt man einen gewöhnlichen Trichter, in dessen Rohr man das Asbestfilter hineindrückt.

Phosphor. Molybdatmethode und Magnesiamethode. Man löst von phosphorreicherem Roheisen 1 *g*, von phosphorärmerem Eisen 2 bis 5 *g* in Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie für die Siliciumbestimmung (Seite 461) auf, dampft in einer Porcellanschale zur Trockne und erhitzt die Schale mit ihrem Inhalte etwa eine Stunde lang auf einer glühenden Eisenplatte bis zur völligen Zerstörung aller Kohlenstoffverbindungen [1]). Diese Zerstörung ist nothwendig, weil sonst die Phosphorsäure niemals vollständig ausfällt [2]). Den Rückstand behandelt man wie bei der Siliciumbestimmung mit concentrirter Salzsäure, dampft ein, löst wieder in Salzsäure, erwärmt

---

[1]) Bei Benutzung eines grossen Porcellantiegels statt der Schale lässt sich, wie schon oben erwähnt wurde, das Glühen über freier Flamme ausführen und dadurch abkürzen.

[2]) Zur Umgehung des lästigen Glühens sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Folgendes von mir bewährt gefundene Verfahren (nach v. Reis) kann empfohlen werden. 1 g Roheisen in 50 ccm oder 5 g Stahl in 80 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, zum Sieden erhitzt, mit 25 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser versetzt und eine Minute gekocht, wobei der Kohlenstoff unter Ausscheidung von MnO_2 oxydirt wird. Man fügt nach und nach in kleinen Mengen Ammoniumchlorid hinzu, bis alles Mangan wieder gelöst ist, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, engt die Lösung, wenn erforderlich, ein, stumpft den Säureüberschuss durch etwas Ammoniak ab und verfährt nun wie gewöhnlich. Ueber diese und andere Phosphorbestimmungen vergl. „Stahl und Eisen" 1887, S. 401.

noch einige Zeit zur thunlichsten Verjagung der überschüssigen Säure, verdünnt mit wenig Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, engt die Flüssigkeit durch Eindampfen auf eine sehr geringe Menge ein (bei 5 g Eisen nicht über 50 ccm, bei 1 g Eisen nicht über 20 ccm) und verfährt dann wie bei der Untersuchung der Erze (Seite 426), um den Phosphor entweder nach der dort beschriebenen Molybdatmethode oder (bei Anwesenheit von Arsen oder bei sehr reichlichem Phosphorgehalte) nach der ebenfalls beschriebenen Magnesiamethode zu bestimmen.

Volumetrische Phosphorbestimmung. Dieselbe ist zur raschen, allerdings nur annähernd zuverlässigen Bestimmung kleiner Phosphorgehalte in kohlenstoffarmem Eisen geeignet und dient insbesondere auf Thomaswerken zur regelmässigen Ueberwachung des Betriebes, indem man mit Hülfe derselben jeden Einsatz nach beendigter Entphosphorung auf seinen Phosphorgehalt untersucht. Da die Zuverlässigkeit der Bestimmung mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte des Eisens abnimmt, so eignet sich besonders das fertig geblasene, noch nicht mit Eisenmangan oder Spiegeleisen versetzte Eisen für die Untersuchung. Man verfährt folgendermaassen. 0,882 g Eisen werden in 11 bis 12 ccm Salpetersäure unter Erwärmen bis zum Sieden gelöst, dann die Phosphorsäure durch Zusatz von 50 ccm Ammoniummolybdatlösung gefällt. Man rührt tüchtig um, lässt den Niederschlag an einem warmen Orte sich absetzen, wozu etwa eine Stunde erforderlich ist, zieht mit einem Heber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab und spritzt den Niederschlag in ein Messröhrchen, dessen unterer verengter Theil in Cubikmillimeter getheilt ist [1]). Nach einer halben bis einer Stunde hat derselbe sich abgesetzt und man liest die Anzahl der Cubikmillimeter ab, welche nach Multiplication mit 0,0025 den Phosphorgehalt in Procenten ergeben [2]).

Schwefel. Uebersicht. Von den nachstehend beschriebenen drei Schwefelbestimmungsmethoden ist die als Eggertz'sche Schwefelprobe bezeichnete, welche zu ihrer Ausführung nur etwa eine halbe Stunde Zeit beansprucht, in solchen Fällen gut geeignet, wo es sich um eine rasche annähernde Schätzung kleiner Schwefelmengen (unter 0,1 Proc.) handelt. Sie verliert um so mehr an Zuverlässigkeit, je höher der Schwefelgehalt steigt, und auch bei kleineren Schwefelgehalten sind Irrungen von einigen Hundertstel Procenten nicht ausgeschlossen. Aus diesem Grunde ist sie mehr zur Beantwortung der allgemeineren Frage, ob ein Eisen mit niedrigem, mittlerem oder hohem Schwefelgehalte vorliegt, als für genaue Bestimmungen geeignet. Die Brommethode dagegen ermöglicht sehr genaue Bestimmungen und

[1]) Solche Messröhrchen für die in Rede stehende Bestimmung sind bei C. Desage in Heidelberg vorräthig.

[2]) Ueber ein ähnliches Verfahren vergl. „Stahl und Eisen" 1887, S. 118 (Wedding).

ist die empfehlenswertheste überall da, wo öftere genaue Schwefelbestimmungen angestellt werden. An ihrer Stelle kann mit ebenfalls gutem Erfolge die Eisenchloridmethode angewendet werden, wo nur vereinzelt Schwefelbestimmungen vorkommen und aus diesem Grunde der für die Brommethode erforderliche Apparat nicht zur Verfügung steht[1]).

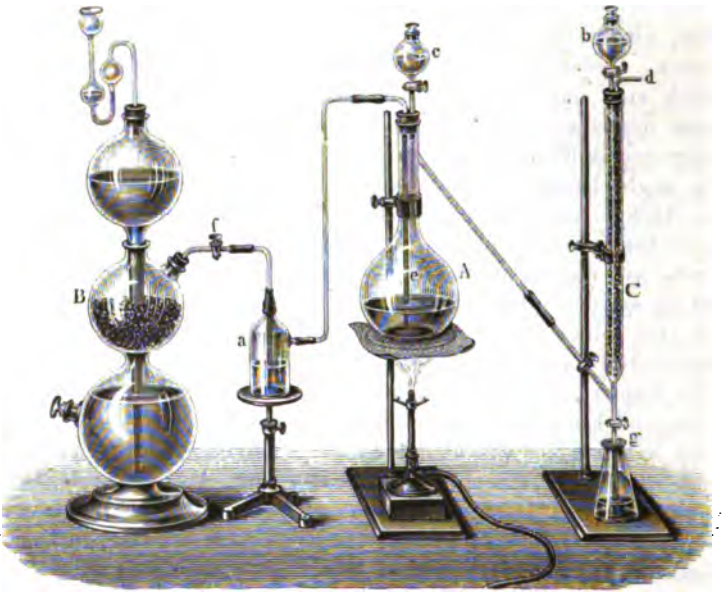
1) Methode Eggertz. Dieselbe beruht auf der Färbung eines Silberblechs durch den beim Auflösen des schwefelhaltigen Eisens in verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Erforderlich sind: I. Ein Silberblech, ca. 15 mm lang, 6 mm breit, 1 mm stark, aus einer Legirung von 75 Thln. Silber mit 25 Thln. Kupfer bestehend (reines Silber giebt bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weniger deutlich unterschiedene Färbungen und ist deshalb nicht zu gebrauchen), in der Nähe des Randes an der einen schmalen Seite mit einem kleinen Loche versehen, um an einem Drahte in senkrechter Lage aufgehängt werden zu können. Jeder Silberarbeiter besitzt diese Legirung. Nothwendig ist jedoch eine möglichst gleichmässige Zusammensetzung. Man kann sich von derselben überzeugen, wenn man Stücke des Blechs einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre aussetzt. Ist die Zusammensetzung ungleichartig, so erscheint die Reaction an den kupferreicheren Stellen stärker, an den silberreicheren schwächer; dadurch wird aber die quantitative Schätzung sehr erschwert. Das Blech muss vor dem Gebrauche auf das Sorgfältigste geputzt werden, ohne mit den Fingern berührt zu werden oder gar mit Fett in Berührung zu kommen. Man bedient sich eines mit weichem Leder überzogenen und mit feinem Sandsteinpulver bestreuten Streichriemens, auf welchem das mit aufgelegtem Papier oder einer geeignet geformten kleinen Zange erfasste Blech hin und her geführt wird, bis es blank erscheint; man reinigt es dann mit Filtrirpapier von anhaftendem Schleifmateriale. II. Ein Draht aus Feinsilber, ca. $^1/_2$ mm stark, 40 mm lang, zum Aufhängen des Silberblechs dienend und deshalb S-förmig gebogen. III. Eine Flasche aus Glas, cylinderförmig, mit kurzem, etwas verengtem Halse, im Lichten ca. 23 mm weit, 120 mm bis an den Hals hoch, Halsöffnung 15 mm weit. Der Hals wird durch einen gut passenden Kork verschlossen, an dessen unterer Seite in der Mitte eine kleine Oese aus Silberdraht befestigt ist, um den zum Aufhängen des Blechs dienenden Draht einhängen zu können. IV. Schwefelsäure von 1,23 specif. Gew. Man erhält dieselbe durch Vermischen von 27 ccm englischer Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Von dem zu untersuchenden, fein zerkleinerten Eisen wägt man 0,1 g ab, bringt dasselbe auf den Boden der Flasche, giebt 1,5 g oder 1,3 ccm Schwefelsäure von der angegebenen Concentration hinzu und

[1]) Eine neuere sehr empfehlenswerthe Bestimmungsweise des Schwefels auf colorimetrischem Wege von Wiborgh, welche genaue Ergebnisse liefert und deren Ausführung nur kurze Zeit beansprucht, ist während des Druckes dieses Capitels veröffentlicht worden. Vergl. hierüber: Stahl und Eisen 1886, S. 230.

stöpselt nun rasch die Flasche mit dem bereit gehaltenen Korke zu, an welchem man zuvor das Silberblech mit dem Drahte derartig befestigt hat, dass es diametral in der Flasche hängt und sein oberer Rand sich 8 bis 10 mm unterhalb des Korkes befindet. Man schüttelt vorsichtig um und überlässt das Silber 15 Minuten lang während ruhigen Stehens in gewöhnlicher Zimmertemperatur der Einwirkung des sich entwickelnden Gases; dann nimmt man es heraus und prüft die entstandene Anlauffärbe. Blieb das Blech unverändert, so war das Eisen schwefelfrei; eine lichtgelbe Färbung (heller als Messing) entspricht 0,01 Proc. S, eine messinggelbe 0,02, eine goldgelbe 0,03, eine tombakbraune 0,04, desgl. mit einem schwachen Stiche ins Blaue 0,05, desgl. mit einem stärkeren Stiche ins

Fig. 148.



Blaue 0,06, desgl. mit ebenso viel Blau als Braun 0,08, eine uhrfederblaue Färbung mit noch deutlich erkennbarem Braun 0,10, desgl. mit einer Spur Braun 0,15, desgl. ohne Braun 0,20, eine bleigraue Färbung mehr als 0,20 Proc. S. — Schwefelgehalte bis zu 0,04 Proc. (tombakbraune Färbung) sind auf diese Weise ziemlich scharf gekennzeichnet; höhere weniger deutlich.

2) Brommethode (nach Johnston, Classen u. A.). Man verwendet 10 bis 15 g Eisen und bringt die Probe in den ca. $^3/_4$ Liter haltenden Kolben *A* des in Fig. 148 abgebildeten Apparats. *B* ist ein Kohlendioxydentwickelungsapparat, *a* eine Waschflasche mit Quecksilberchloridlösung zur Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff; *C* ein Glasrohr, ca. 600 mm lang, 20 mm weit, unten verengt und mit

Abzweigung und zwei Glashähnen versehen. Der in dem Zweigrohre befindliche Hahn muss etwas oberhalb der Horizontalebene angebracht sein, welche durch die Uebergangsstelle aus dem stärkeren in den schwächeren Theil des Glasrohrs hindurchgeht und, wie Fig. 149 zeigt, doppelte Durchbohrung besitzt, so dass man durch entsprechende Drehung im Stande ist, die aus dem Kolben *A* kommenden Gase und Dämpfe entweder nach *C* hinüberzuleiten oder nach aussen entweichen zu lassen, um sie mit Bleizuckerpapier auf ihren Gehalt von Schwefelwasserstoff zu prüfen. Das Rohr *C* wird mit groben Glasperlen gefüllt. In dem Hahntrichter *b* befindet sich eine Lösung von Brom in Salzsäure, *d* ist ein Ableitungsrohr für das entweichende Gas, dessen herausragendes Ende man, um nicht durch die Bromdämpfe belästigt zu werden, abwärts biegt und in ein bedecktes Gläschen mit Kalilauge eintauchen lässt, sofern man nicht, was noch besser ist, den Versuch unter einem Dunstabzuge vornehmen kann. Auf das Eisen in dem Kolben *A* bringt man eine kleine Menge ausgekochten Wassers und prüft dann durch Oeffnen des Hahns *f* und Schliessen des Hahns vor *C*, ob der Apparat dicht ist. Alsdann lässt man den Hahn des Kohlensäureapparats so weit geöffnet, dass, nachdem durch entsprechende Drehung des Hahns zwischen *A* und *C* die Verbindung hergestellt wurde, ein mässig starker Gasstrom durch den Apparat hindurchgeht, tröpfelt aus dem Hahntrichter *b* so viel Bromlösung in das Rohr *C* (während der Hahn bei *g* geschlossen gehalten wird), dass die Glasperlen vollständig davon benetzt sind, füllt den Hahntrichter *c* auf dem Kolben *A* mit Salzsäure von 1,12 specif. Gew. und lässt einen Theil derselben (circa 25 ccm) in den Kolben *A* hineinlaufen. Es beginnt alsbald die Lösung des Eisens unter Entwickelung von Gas, welches durch das Rohr *C* hindurch entweicht. Der im Eisen enthaltene Schwefel wird hierbei als Schwefelwasserstoffgas verflüchtigt, durch die Bromlösung in *C* aber zu Schwefelsäure oxydirt und als solche zurückgehalten. Der Hahn des Kohlensäureapparats bleibt während des ganzen Versuchs etwas geöffnet, wodurch das Uebertreten von Bromdämpfen nach *A* verhütet wird, falls hier die Wasserstoffentwickelung nachlassen sollte. Wenn die im Anfange gewöhnlich ziemlich stürmische Gasentwickelung schwächer wird, lässt man wiederholt frische Salzsäure aus *C* nachlaufen und erhitzt schliesslich, wenn hierdurch keine stärkere Entwickelung mehr hervorgerufen wird, allmälig zum Sieden. Im Ganzen gebraucht man für jedes Gramm abgewogenen Eisens 5 ccm Salzsäure, und es empfiehlt sich, diese Menge im Voraus abzumessen. Wird die Bromlösung in *C* entfärbt (was im Anfange sehr rasch, später langsamer zu geschehen pflegt), so lässt man sie durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns *g* in den darunter gestellten kleinen Becherkolben ablaufen und frische Lösung aus *b* zutreten. Wenn schliesslich das Eisen in *A* voll-

Fig. 149.

ständig aufgelöst ist, leitet man, ohne das Sieden zu unterbrechen, noch einige Zeit Gas aus *B* hindurch, prüft von Zeit zu Zeit in der schon erwähnten Weise die übergehenden Dämpfe auf Schwefelwasserstoff und beendigt den Versuch, wenn Bleizuckerpapier auch bei längerer Einwirkung der Dämpfe nicht mehr gebräunt wird. Die Flamme unter *A* wird ausgedreht, die Verbindung zwischen *A* und *C* gelöst, von dem Rohre *C* wird der Kork mit *b* und *d* abgenommen, dann die in *C* befindliche Bromlösung abgelassen; die Perlen werden mit Wasser ausgewaschen. Die Bromlösung wird nebst dem Waschwasser im Wasserbade so weit eingedampft, bis nur die Schwefelsäure, welche gewöhnlich etwas Phosphorsäure und kohlige Substanz, häufig auch Arsensäure enthält, zurückgeblieben ist. Ist die Menge der kohligen Substanz sehr bedeutend, so kann man die Schwefelsäure, nachdem man sie mit etwas Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt hat, durch ein kleines Filter filtriren; kleine Mengen beeinträchtigen die Richtigkeit der Bestimmung nicht. Durch Baryumchlorid wird aus der heissen Flüssigkeit die Schwefelsäure gefällt, worauf der Niederschlag in der auf Seite 430 angegebenen Weise behandelt wird. Ein Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vor der Fällung ist in jedem Falle nothwendig, um das Ausfallen von Baryumphosphat oder -arsenat zu verhindern [1]).

3) Eisenchloridmethode (nach Gintl). Man benutzt 10 g Eisen und behandelt dasselbe in gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einer Lösung der 20- bis 25fachen Menge käuflichen neutralen Eisenchlorids in Wasser bis zur Zersetzung, welche nach $^1/_2$ bis 1 Stunde beendet zu sein pflegt. Das Eisen geht als Chlorür in Lösung, Schwefeleisen, Phosphoreisen, Kohlenstoff u. s. w. bleiben zurück. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet in gelinder Wärme, mischt den vom Filter möglichst befreiten Rückstand nebst der Filterasche im Platintiegel mit der gleichen Menge Salpeter und der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat, schmilzt bis zum Aufhören der Gasentwickelung, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von zurückbleibendem Eisenoxyd u. s. w. ab, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig Salzsäure, löst in Wasser und fällt, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, die Schwefelsäure aus der heissen Lösung durch Baryumchlorid (vergl. S. 429).

---

[1]) Statt der Bromlösung hat man Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs vorgeschlagen. Dasselbe ist jedoch nicht immer schwefelsäurefrei zu erhalten. Auch andere Absorptionsapparate statt des Rohrs *C*, z. B. ein Varrentrapp'scher Stickstoffbestimmungsapparat, kommen mitunter zur Anwendung, doch dürfte der hier abgebildete (von Classen zuerst angewendete) Apparat seiner bequemen Handhabung und der grossen, von der Bromlösung dargebotenen Oberfläche halber vor allen übrigen den Vorzug verdienen.

Auch zur Phosphorbestimmung ist dieselbe Methode brauchbar, da sich der Phosphorgehalt des Eisens als Phosphorsäure neben der Schwefelsäure in Lösung befindet; nicht brauchbar ist sie zur Siliciumbestimmung, da nicht die ganze Menge des Siliciums ungelöst zurückbleibt. Auch für die Kohlenstoffbestimmung giebt sie weniger gute Resultate als die oben beschriebene Zerlegung durch Kupferammoniumchlorid.

Chrom (Vanadin). In manchen Roheisensorten findet sich Chrom als zufälliger Bestandtheil bis 1 Proc., im Chromstahle als wesentlicher Bestandtheil von 0,1 bis 1 Proc., selten darüber. Diese geringen Mengen im Verhältnisse zu der Menge des Eisens lassen eine besondere Trennungsmethode als zweckmässig erscheinen. Man löst 5 bis 10 g des Roheisens oder Stahls bei Luftabschluss in einem Kolben in verdünnter Salzsäure (auf jedes Gramm Eisen 5 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gew. und 10 ccm Wasser) auf, kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, verdünnt dann mit Wasser auf die anderthalbfache bis doppelte Menge, lässt erkalten, setzt, ohne zu filtriren, vorsichtig Baryumcarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Ueberschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und lässt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Chromoxyd wird hierdurch gefällt, während alles in Form von Chlorür vorhandene Eisen in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, behandelt ihn mit Salzsäure und fällt in der Siedhitze — ohne die rückständig bleibende Kohle u. s. w. abzufiltriren — durch Ammoniak sämmtliches Chromoxyd nebst etwa vorhandenen geringen Mengen Eisenoxyd aus, während fast alles Baryumsalz gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, dann im Platintiegel, nachdem das Filter eingeäschert ist, mit 3 g Natriumcarbonat und 0,5 g Salpeter bis zum Aufhören der Gasentwickelung geschmolzen. Die Schmelze, welche alles Chrom als Natriumchromat enthält, wird mit Wasser behandelt, die entstehende Lösung von dem zurückbleibenden Eisenoxyd u. s. w. abfiltrirt, dann zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduction der Chromsäure mit Alkohol zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, in Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt, aus dem Filtrate Chromoxyd in Siedhitze durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

Bei Untersuchung von chromreicheren Eisenchromlegirungen, welche bei Darstellung des Chromstahls benutzt werden, kann man in derselben Weise verfahren, verwendet jedoch nur $^1/_2$ bis 1 g zur Untersuchung.

Enthielt das Eisen Vanadin, wie es beim Roheisen mitunter der Fall ist, so hinterbleibt dasselbe in der vom Chromoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Lösung. Bei Zusatz von Schwefelammonium färbt sich dieselbe in diesem Falle roth. Säuert man diese schwefelammonhaltige Lösung mit Essigsäure an und lässt sie in einem verkorkten Kolben 24 Stunden stehen, so fällt braunes Schwefelvanadin aus, welches

filtrirt, mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch anhaltendes Glühen in Vanadinsäureanhydrid umgewandelt wird. Dasselbe enthält 56,19 Proc. Vanadin.

Wolfram. Dasselbe hat nur bei Untersuchung des Wolframstahls und der zur Darstellung desselben benutzten Eisenwolframlegirungen Bedeutung. Ersterer enthält bis 9 Proc., letztere bis 50 Proc. Wolfram. Man verwendet 0,5 bis 2 g zur Untersuchung, zersetzt die Probe durch längeres Erhitzen mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, löst wieder in Salzsäure, filtrirt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Der Rückstand, welcher aus Wolframsäure, Kieselsäure, Graphit und den unzersetzten Eisenverbindungen besteht, wird getrocknet, mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen; die Schmelze wird mit Wasser gelöst, mit Salzsäure zwei- bis dreimal zur Trockne verdampft, im Luftbade auf 120° erwärmt, wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser rein ausgewaschen (bei Anwendung reinen Wassers geht die Wolframsäure theilweise durchs Filter). Man trocknet, entfernt den aus Wolframsäure und Kieselsäure bestehenden Rückstand so vollständig wie möglich vom Filter, äschert das letztere ein, glüht und wägt. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man nun ein Stückchen Ammonfluorid in den Tiegel, setzt einige Tropfen Wasser hinzu, dampft ein, erhitzt den Rückstand anfangs ganz gelinde, dann sehr allmälig bis zum Glühen und zur völligen Austreibung der Fluorverbindungen und wägt abermals. Die Differenz giebt die Kieselsäure an, entsprechend dem Siliciumgehalte des untersuchten Eisens; der Rückstand ist Wolframsäure.

Eine andere, als noch genauer empfohlene, Methode zur Trennung der Kieselsäure von der Wolframsäure ist folgende [1]). Man schmilzt den aus Kieselsäure und Wolframsäure bestehenden Rückstand mit der fünffachen Menge Monokaliumsulfat ($KHSO_4$) so lange, bis die in der Schmelze sichtbaren Flocken von Kieselsäure vollständig verschwunden sind, lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat. Wolframsäure geht in Lösung, Kieselsäure bleibt zurück und wird nach dem Auswaschen und Glühen gewogen. Durch Abzug des Gewichts derselben vom Gesammtgewichte der beiden Säuren erhält man das Gewicht der Wolframsäure. Letztere enthält 79,31 Proc. Wolfram.

Titan. Titan findet sich mitunter im Roheisen, besonders im grauen. Man löst zu seiner quantitativen Bestimmung 10 bis 15 g des Roheisens in Salpetersäure in ganz derselben Weise, wie für die Siliciumbestimmung, scheidet die Kieselsäure unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie bei der Titanbestimmung in Erzen (Seite 432) ab und ver-

[1]) Leobener Jahrbuch 1884, S. 39.

fährt mit der Lösung ebenso wie in jenem Falle. Die geglühte Titansäure enthält 60,97 Proc. Titan.

Sauerstoff. Ein Sauerstoffgehalt findet sich im kohlenstoffarmen Flusseisen und wird, wie bekannt, durch einen Manganzusatz zu dem geschmolzenen Metalle entfernt. Fertiges Flusseisen kann deshalb, sofern es manganhaltig ist, nur noch unerhebliche Mengen von Sauerstoff enthalten, und eine Bestimmung desselben kann nur in Ausnahmefällen und mehr für wissenschaftliche Zwecke als für die tägliche Ueberwachung des Betriebes Werth besitzen. Sie lässt sich ausführen durch Glühen der vollständig fettfreien und trockenen Eisenspäne im reinen und vollständig trockenen Wasserstoffstrome und Auffangen des entstehenden Wasserdampfs in einem gewogenen mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllten Rohre. Zur Erlangung trockener und fettfreier Späne müssen die auf Seite 447 gemachten Bemerkungen in weitestem Umfange Berücksichtigung finden. Das zur Sauerstoffentziehung dienende Wasserstoffgas wird aus verdünnter Schwefelsäure mit arsenfreiem Zink in einem Kipp'schen Apparate entwickelt, zur Reinigung und vollständigen Trocknung der Reihe nach hindurchgeleitet durch eine Lösung von Bleioxyd in Kaliumhydroxyd, durch ein im gelinden Glühen erhaltenes Rohr mit platinirtem Asbest (zur Beseitigung von zufällig in die Leitung gerathenem freiem Sauerstoff), concentrirte Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure. Zum Glühen der Eisenspäne dient ein Glasrohr von etwa 18 mm Durchmesser, 700 mm Länge, an dem ausgehenden Ende zu einer Spitze ausgezogen, an welche das gewogene Absorptionsrohr durch ein übergeschobenes Stück Kautschukschlauch unmittelbar angeschlossen wird. Das andere Ende des Absorptionsrohrs verbindet man mit einer, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft unmöglich zu machen. Man verwendet etwa 15 g Späne, welche auf einem breiten, vorher ausgeglühten Porcellanschiffchen in das Rohr geschoben werden. Zur Erhitzung des letzteren kann ein Verbrennungsofen, wie auf S. 455 abgebildet, benutzt werden. Ehe das Glühen beginnt, muss natürlich der ganze Apparat durch ein- bis zweistündiges Hindurchleiten von getrocknetem Wasserstoff mit diesem Gase gefüllt werden. Alsdann schaltet man das kurz zuvor gewogene Absorptionsrohr ein und beginnt, das Verbrennungsrohr zu erwärmen, während ununterbrochen Wasserstoffgas hindurchgeht. Wenn die Temperatur bis zum hellen Glühen gestiegen ist, erhält man dieselbe während 30 bis 40 Minuten auf dieser Höhe, dreht dann allmälig die Flamme aus, entfernt, wenn der Apparat ziemlich erkaltet ist, das Absorptionsrohr, saugt zur Verdrängung des eingeschlossenen Wasserstoffs phosphorsäuretrockene Luft hindurch und wägt. Auch das Schiffchen sammt seinem Inhalte kann man zur Prüfung des erhaltenen Ergebnisses wägen. Der Gewichtsverlust desselben muss wenigstens annähernd mit dem aus dem gewogenen Wasser berechneten

Sauerstoffgehalte übereinstimmen, ist jedoch, da gewöhnlich auch Schwefel verflüchtigt wird, etwas beträchtlicher. Aus einem geringeren Gewichtsverlust lässt sich mit Sicherheit auf eine Fehlerquelle (Anwesenheit fremden Sauerstoffs im Apparate) schliessen [1]).

Mechanisch eingemengte Schlacke. Diese Bestimmung kommt vorwiegend bei Untersuchung von Schweisseisen und Schweissstahl in Frage, da alles im flüssigen Zustande erfolgte Eisen (Roheisen, Gusswaaren, Flusseisen) nur in Folge eines Zufalls Schlacke eingeschlossen enthalten kann. Von den verschiedenen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden ist die nachstehend beschriebene — von Eggertz zuerst vorgeschlagene — die zuverlässigste. Da jedoch auch bei dieser eine Umwandlung vorhandenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd unvermeidlich ist, darf man auf vollständige Genauigkeit auch hierbei nicht rechnen.

Eggertz's Methode. Man behandelt 2 bis 5 g des fein zerspanten Eisens mit der fünffachen Menge Jod und ebenso viel Wasser in einem Becherglase, welches durch Eiswasser gekühlt ist, bis zur Zersetzung des Eisens, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand im Glase mit ganz verdünnter Salzsäure, dann auf dem Filter mit Wasser rein aus, spritzt ihn vom Filter in einen Platintiegel oder eine Platinschale, setzt concentrirte Sodalösung zu, erhitzt mit derselben eine Stunde im kochenden Wasserbade, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter und kocht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung (1 ccm concentrirte Lösung und 2 ccm Wasser) abermals eine Stunde, wobei alle vom Siliciumgehalte des Eisens stammende Kieselsäure gelöst wird. Im Rückstande bleibt die Schlacke und Kohlenstoff. Durch Glühen wird der letztere entfernt, worauf die Schlacke gewogen und weiter untersucht werden kann.

Auch durch Erhitzen des Eisens im trockenen und salzsäurefreien Chlorstrome, wobei nicht nur alles Eisen, sondern auch Phosphor und Schwefel verflüchtigt werden, lässt sich eine Trennung der Schlacke vom Eisen bewirken; wegen der grossen Menge des entstehenden Eisenchlorids, welches in Krystallen in dem kälteren Theile des zum Glühen dienenden Rohrs sich ablagert und das Rohr leicht verstopft, ist jedoch diese Methode weniger angenehm. Benutzt man dieselbe, so ist es rathsam, gröbere Eisenspäne als bei der Jodmethode zu verwenden. In fein zerkleinertem Zustande wird leicht ein Theil der Späne durch das sich verflüchtigende Eisenchlorid mit davon geführt.

B. Gesammtanalyse. Für die Kohlenstoff- und für die Schwefelbestimmung sind besondere Proben erforderlich, welche in der früher beschriebenen Weise verarbeitet werden. Enthält das Eisen Chrom oder Vanadin, so lässt sich zur Bestimmung derselben die bei der Schwefelbestimmung nach der Brommethode im Kolben zurückbleibende Eisen-

[1]) Eine noch ausführlichere Beschreibung dieser Methode nebst Beispielen ist in „Stahl und Eisen" 1882, S. 193, gegeben.

chlorürlösung nebst dem ungelösten Rückstande benutzen; auch zur Bestimmung von Kupfer oder Mangan ist diese Lösung verwendbar, sofern Silicium und Phosphor nicht oder in besonderen Proben bestimmt werden sollen [1]); für die Bestimmung der letztgenannten Körper, wie auch von Arsen und Antimon, ist sie nicht brauchbar. Dagegen lässt sich die Bestimmung des Siliciums, Phosphors, Mangans, Kupfers, Kobalts, Nickels, beziehentlich auch des Antimons und Arsens, recht gut in einer und derselben Probe ausführen.

Gang der Untersuchung bei Abwesenheit von Arsen und Antimon. Man bestimmt zunächst Silicium nach der Schmelzmethode (Seite 466). Die von der Kieselsäure ablaufende Flüssigkeit wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben so weit verdünnt, dass in 1 Liter höchstens 3 *g* Eisen enthalten sind, und dann nach der auf Seite 446 beschriebenen Ammoniumcarbonatmethode behandelt. Eisenoxyd und Phosphorsäure fallen vollständig aus, Mangan, Kupfer, Kobalt und Nickel bleiben in Lösung. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung entweder ganz oder — bei grossem Phosphorgehalte und reichlicher Menge gelösten Eisens — nach vorausgegangener Theilung zur Phosphorbestimmung verwendet. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate fällt man zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich Kupfer, Kobalt und Nickel, um diese Metalle später in bekannter Weise zu trennen [2]), alsdann das Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium (S. 439), um dasselbe als Mangansulfür zu wägen [3]).

Gang der Untersuchung bei Anwesenheit von Arsen und Antimon. Man verwendet 15 *g* Eisen zur Untersuchung. Ist nur Arsen zugegen, so kann die Bestimmung desselben mit der Phosphorbestimmung, wie auf S. 426 angegeben, vereinigt werden, indem man entweder eine besondere Probe oder auch den bei der Ammoniumcarbonatmethode, wie oben beschrieben, erhaltenen Niederschlag von Eisenoxyd, Phosphorsäure und Arsensäure dazu benutzt; ist auch Antimon zugegen, so ist eine Ausfällung dieser Körper nebst dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff vor der Trennung des Mangans vom Eisen nothwendig, nachdem das

---

[1]) In diesem Falle muss die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt, das Ungelöste durch Glühen und Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat und etwas Salpeter aufgeschlossen und die Kieselsäure abgeschieden werden. Kupfer fällt man in diesem Falle durch Schwefelwasserstoff aus der nicht übermässig sauren Lösung.

[2]) Auflösen in Königswasser, Verjagen der Salpetersäure, Ausfällen des Kupfers aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, der anderen beiden Metalle durch Ammoniak und Schwefelammonium (Seite 442).

[3]) Bei grösserem Mangangehalte empfiehlt es sich, durch maassanalytische Manganbestimmung nach der Chloratmethode (Seite 464) die Richtigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung zu prüfen. Letztere giebt leicht etwas zu niedrige Werthe.

Silicium vorher wie gewöhnlich abgeschieden worden ist. Das Verfahren hierbei und die anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln sind die nämlichen wie bei der Bestimmung dieser Körper in den Erzen (S. 443). Die von den Schwefelmetallen ablaufende Flüssigkeit wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und zweckmässiger Weise getheilt. Einen Theil benutzt man, nachdem die Eisenverbindungen durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt sind und die Flüssigkeit auf eine kleine Raummenge eingeengt worden ist, zur Phosphorbestimmung; einen anderen Theil, ebenfalls nach vorausgegangener Oxydation des Eisens, zur Bestimmung von Mangan, Kobalt und Nickel nach der oben beschriebenen Ammoniumcarbonatmethode oder nach der Acetatmethode (S. 436).

II. Schlacken. Probenehmen. Das Probenehmen bei Schlackenuntersuchungen pflegt insofern einfach zu sein, als die von einem und demselben Abstich stammenden Schlacken gewöhnlich gleichmässig zusammengesetzt sind und man deshalb nur nöthig hat, nach dem Erkalten ein Stück abzuschlagen und zu zerkleinern. Die Zerkleinerung wird durch Zerstossen im Stahlmörser und darauf folgendes Zerreiben in einer Achatreibschale bewirkt. Viele Schlacken enthalten mechanisch eingeschlossene Eisenkörnchen. Beim Zerreiben der Schlacken werden dieselben als gröbere nicht zerreibliche Körperchen fühlbar und lassen sich, wenn die Schlacke nicht selbst magnetisch ist (Hochofen-, Bessemer- und Thomasschlacken), mit dem Magnete entfernen; bei eisenreichen Schlacken, welche selbst magnetisch sind (Herdfrisch-, Puddel- und Schweissofenschlacken), lässt sich die Entfernung mit Hülfe der Lupe und Pincette oder besser noch durch Schlämmen bewirken. Eingeschlossene Kohlenstückchen entfernt man am besten schon beim Zerstossen der Schlacken.

Qualitative Prüfung. Sofern eine solche überhaupt erforderlich ist, wird sie nach denselben Regeln wie bei Erzuntersuchungen ausgeführt, gestaltet sich jedoch insofern erheblich einfacher, als verschiedene der in den Eisenerzen auftretenden Körper in den Schlacken gar nicht oder nur in so kleinen Mengen zugegen sein können, dass ihre Bestimmung keinen Werth hat. Hierher gehört Kupfer, Blei, Zink, Arsen, Antimon. Regelmässig findet sich Kieselsäure und Eisen; fast sämmtliche Eisenschlacken enthalten ausserdem kleinere oder grössere Mengen von Mangan, Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Schwefel (grösstentheils in Form von Metallsulfiden, in Frischschlacken, aber auch in kleinen Mengen als Schwefelsäure); Phosphor findet sich als Phosphorsäure ziemlich regelmässig in allen Frischschlacken, in kleinen Mengen auch in einzelnen Hochofenschlacken; Alkalien in Mengen bis zu 3 Proc. kommen in allen Hochofenschlacken vor; Chromoxyd, Baryt und Titansäure werden in Hochofenschlacken gefunden, welche aus Erzen, die diese Körper enthielten, erblasen wurden, Titansäure und Chromoxyd in kleinen Mengen auch in Frischschlacken, bei Verarbeitung titan- oder chromhaltigen

Roheisens entstanden; Vanadinsäure ist in einigen Frischschlacken enthalten.

Häufig wird also eine, der quantitativen Bestimmung der einzelnen Körper vorausgehende, qualitative Untersuchung entbehrlich sein, zumal wenn die näheren Umstände bekannt sind, unter denen die Schlacke erfolgte.

Quantitative Untersuchung. *Bestimmung sämmtlicher gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile mit Ausnahme des Schwefels und der Alkalien.* Die möglichst fein gepulverte Schlacke (etwa 2 g) wird mit concentrirter Salzsäure (1,19) in mässiger Wärme unter häufigem Umschütteln bis zur Lösung alles Löslichen behandelt, dann in einer Porcellanschale unter Salpetersäurezusatz [1]) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wiederum mit concentrirter Salzsäure befeuchtet und einige Zeit gelinde erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt und die Kieselsäure abfiltrirt.

Nicht immer jedoch findet bei der Behandlung der Schlacke mit Säuren eine vollständige Zersetzung statt, und ein Aufschliessen des Rückstandes durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat ist in allen den Fällen nothwendig, wo sich bei Untersuchung mit dem Glasstabe vor dem Filtriren noch knirschende Theilchen erkennen lassen. Auch dann, wenn die Schlacke bei der Auflösung gelatinirte, pflegen noch kleinere Mengen Thonerde, Eisen oder Mangan bei der Kieselsäure zurückzubleiben; deshalb empfiehlt sich für sehr genaue Untersuchungen auch hier ein Aufschliessen der scheinbar reinen Kieselsäure.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird nach der Acetatmethode (S. 436) behandelt und die weitere Untersuchung in ganz derselben Weise wie die Erzuntersuchungen durchgeführt. Der beim Kochen der acetathaltigen Lösung entstehende Niederschlag, welcher alles Eisenoxyd, alle Thonerde und Phosphorsäure enthält, kann, nachdem er in Salpetersäure gelöst wurde, getheilt werden, so dass ein Theil zur Phosphorsäurebestimmung, der andere Theil zur Bestimmung der übrigen Körper, wie früher besprochen, benutzt wird [2]). Enthält die Schlacke jedoch verhältnissmässig wenig Eisen und Thonerde neben viel Phosphorsäure — wie es regelmässig bei den Thomasschlacken der Fall ist — so würde der anwesende Eisen- und Thonerdegehalt nicht zur Bindung der Phosphorsäure ausreichen und deshalb entweder Kalkerde mit ausfallen oder

[1]) Zur Höheroxydation alles anwesenden Eisenoxyduls. Hochofenschlacken enthalten ihren gesammten Eisengehalt, Frischschlacken den grössten Theil desselben in Form von Oxydul.

[2]) Bei thonerdereichen und eisenarmen Schlacken (Hochofenschlacken) ist der durch Acetat entstehende Niederschlag gewöhnlich sehr schlecht filtrirbar. Die Arbeit lässt sich wesentlich erleichtern, wenn man vor der Fällung eine abgemessene Menge der zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung bestimmten Normaleisenlösung (Seite 418) zusetzt und deren Eisengehalt später bei der Berechnung in Rücksicht zieht.

Phosphorsäure in Lösung bleiben. Zur Vermeidung dieses Fehlers fügt man zu der Lösung vor dem Neutralisiren derselben so viele reine Eisenchloridlösung, dass der beim Neutralisiren anfänglich sich bildende Niederschlag eine deutlich braune Farbe besitzt, und bestimmt den Eisengehalt der Schlacke maassanalytisch in besonderer Probe.

Zur Erkennung des Eisenoxydulgehalts neben Eisenoxyd bestimmt man in einer Probe den Gesammteisengehalt, eine zweite löst man bei Luftabschluss, um alsdann entweder durch die Zinnchlorürmethode den Oxydgehalt oder durch die Bichromatmethode den Oxydulgehalt zu bestimmen.

Bestimmung der Alkalien. Dieselbe lässt sich zwar mit der Bestimmung der übrigen Körper vereinigen, häufig aber wird man es bequemer finden, eine besondere Probe, und zwar mindestens 5 g, dafür zu verwenden. Beim Behandeln der feingepulverten Schlacke mit concentrirter Salzsäure gehen gewöhnlich die Alkalien vollständig in Lösung, auch wenn der Rückstand nicht aus ganz reiner Kieselsäure bestehen sollte. In jedem Falle dampft man nach Zusatz von Salpetersäure zunächst ein, erwärmt mit concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Fürchtet man, dass in dem unvollständig aufgeschlossenen Rückstande noch Alkalien gegenwärtig sein könnten, so wird derselbe mit Ammoniumfluorid oder Flussäure aufgeschlossen und die entstehende Lösung mit der früher erhaltenen vereinigt. Man kann nun entweder durch Schwefelammon Eisen, Thonerde, Mangan und Phosphorsäure zusammen ausfällen, oder — was meistens vorzuziehen sein dürfte — man fällt durch die Acetatmethode, jedoch unter Anwendung von Ammoniumcarbonat und -acetat statt der Natriumsalze, Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure, fügt dann Brom in ziemlich reichlicher Menge zu der kalten Lösung, rührt tüchtig um, übersättigt, bevor noch alles Brom gelöst ist, mit concentrirtem Ammoniak, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgefallene Mangansuperoxyd ab [1]). Durch Ammoniumoxalat fällt man Kalk [2]); das Filtrat von demselben wird zur Trockne verdampft und zur Entfernung der reichlich vorhandenen Ammoniaksalze in einer Platinschale geglüht. Den Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure, fügt Ammoniak und reines Ammoniumphosphat hinzu, um die Magnesia auszuscheiden. Nach 12stündigem Absitzen wird filtrirt, die Lösung zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks anhaltend erwärmt oder eingedampft, schwach angesäuert, mit Eisenchloridlösung versetzt, bis sie gelblich erscheint, mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, gekocht, wodurch Eisenoxyd nebst der gesammten überschüssig zugesetzten Phosphorsäure niedergeschlagen werden (der Niederschlag muss bei hin-

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 440.

[2]) Zu beachten ist, dass käufliches Ammoniumoxalat häufig feste Alkalien enthält und daher erst durch Umkrystallisiren gereinigt werden muss, wenn es bei der Alkalienbestimmung benutzt werden soll.

reichender Menge zugesetzten Eisenchlorids rothbraun aussehen); nach dem Filtriren und Auswaschen wird das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Es bleiben hierbei nur die Alkalien (als Chloride) zurück. Ist nur Kaliumchlorid zugegen, so bedarf es keines weiteren Verfahrens [1]); ist neben Kalium- auch Natriumchlorid anwesend und hält man eine getrennte Bestimmung für nothwendig — ein Fall, welcher selten vorkommen wird —, so löst man, nachdem beide Salze gemeinschaftlich gewogen sind, in ganz wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschusse hinzu, dampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne ein, fügt Weingeist zu dem Rückstande, lässt einige Stunden bedeckt stehen, filtrirt auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Weingeist aus, trocknet wieder bei 130° und wägt das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid (entsprechend 30,56 Proc. Kaliumchlorid). Die Differenz giebt den Natriumchloridgehalt.

100 Theile Kaliumchlorid entsprechen 63,19 Theilen Kaliumoxyd, 100 Theile Natriumchlorid 53,07 Theilen Natriumoxyd.

Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure. Zur Bestimmung des nicht oxydirten, also in Form von Sulfiden auftretenden Schwefelgehalts der Schlacken ist die auf S. 470 beschriebene Brommethode vortrefflich geeignet. Selbst dann, wenn die Schlacke nicht vollständig durch Salzsäure zersetzbar sein sollte, wird doch der Schwefel derselben vollständig ausgetrieben, so dass auch in diesem Falle die Ergebnisse genau ausfallen. In Rücksicht jedoch auf den Umstand, dass die Schlacken nicht, wie das metallische Eisen, beim Auflösen in Salzsäure Wasserstoffgas entwickeln, welches das entstehende Schwefelwasserstoffgas mit davon führt, und dass sie anderentheils eine starke Neigung besitzen, mit Salzsäure zu einer harten, von Säure schwer angreifbaren Masse zusammenzuballen, sind einige Aenderungen des früher beschriebenen Verfahrens erforderlich. Der Apparat (S. 470) wird in ganz derselben Weise wie bei Eisenuntersuchungen zusammengestellt. Man verwendet 5 bis 10 g Schlacke und zerreibt sie so fein wie irgend möglich. Mit derselben bringt man 30 bis 40 ccm heisses Wasser in den Kolben, öffnet den Hahn des Kohlensäureapparats so weit, dass ein mässig starker Gasstrom durch den Kolben hindurch geht und erhitzt zum Sieden. Die Glasperlen in dem Absorptionsrohre sind inzwischen bereits mit Bromlösung benetzt. Durch die Bewegung der Flüssigkeit, welche das Sieden hervorbringt, wird das Zusammenballen der Schlacke verhindert. Nun erst lässt man concentrirte Salzsäure in die siedende Flüssigkeit laufen. Da bei dem Eintreten der kalten Säure in den Kolben eine Verdichtung der den Kolben anfüllenden Dämpfe stattfindet, muss das Einlassen mit

[1]) Kaliumchlorid ohne Natriumchlorid ist der häufigere Fall; Natriumchlorid allein dürfte kaum jemals vorkommen.

Vorsicht geschehen und der Kohlensäurestrom darf nicht unterbrochen werden, damit nicht ein Zurücktreten von Bromdämpfen oder gar von Bromlösung in den Kolben stattfinde. Für jedes Gramm Schlacke verwendet man 8 bis 10 ccm Salzsäure. Im Uebrigen ist der Verlauf wie bei Eisenuntersuchungen.

Die in dem Kolben zurückbleibende Lösung enthält die Schwefelsäure der Schlacke. Man dampft in einer Porcellanschale zur Trockne, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fällt aus der Lösung die Schwefelsäure durch Baryumchlorid.

Bestimmung der Vanadinsäure. Dieselbe wird in derselben Weise wie bei Untersuchung der Erze (S. 432) bewirkt. Enthält die Schlacke wenig Eisen bei viel Phosphorsäure (Thomasschlacken), so setzt man so viel Eisenchlorid zu der Lösung, bis der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag eine deutlich braune Färbung besitzt.

2) Allgemeines über die Untersuchung des im Folgenden behandelten Metalls.

Die metallurgische Probirkunde, Dokimasie, bezweckt die Ermittelung derjenigen Bestandtheile von Erzen, Hüttenproducten (Lechen oder Steinen, Speisen, Metallgemischen, Oxyden und Hüttenabfällen wie Schlacken, Ofenbrüche, Flugstaub etc.) und Legirungen, welche im Grossbetriebe als technisch wichtig daraus gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen entweder zur Feststellung des Werthes dieser Natur- oder Industrieerzeugnisse, oder zur Beaufsichtigung des Verlaufes des Processes. Eine dokimastische Methode ist um so vorzüglicher, je genauer sie den Gehalt des Probirgutes an dem gesuchten Bestandtheile angiebt, je einfacher die Operationen sind, durch welche dieser Zweck erreicht wird, je mehr Proben sie gleichzeitig auszuführen gestattet und je allgemeinerer Anwendung sie fähig ist in Rücksicht auf die verschiedenartigen Verbindungen, in welchen das gesuchte Metall vorkommen kann.

Vor noch nicht langer Zeit waren die sogenannten „trockenen Proben", welche den Metallgehalt der Erze und Producte nach einem dem metallurgischen Schmelzbetriebe nachgeahmten Verfahren im Kleinen zu ermitteln suchten, in allen Probirlaboratorien die herrschenden. Sie gestatten vor allen anderen die grösste Zahl von Proben gleichzeitig vorzunehmen und in kürzester Frist zu beenden. Als weiterer Vorzug wurde denselben zugeschrieben, dass sie möglichst genau diejenige Quantität des Metalles angeben, welche der Hüttenprocess im Grossen auszubringen erlaubt. Je mehr aber das Metallausbringen im Gross-

betriebe gesteigert wurde durch verbesserte Ofenanlagen, günstige Verwerthung früher unbeachteter Nebenproducte und Abfälle, desto mehr gewann der Bergmann ein Recht, an die Stelle des alten Probirverfahrens ein neues gesetzt zu sehen, welches den Werth seiner Producte der besseren Verwerthung derselben entsprechend höher angiebt. So wurden nach und nach die meisten der älteren Probirverfahren durch neuere Untersuchungsmethoden auf nassem Wege ersetzt. Nur für Silber (und Gold) ist das alte Verfahren der Cupellation als das genaueste und meistens auch bequemste noch in Anwendung geblieben, und an manchen Orten auch das für Blei neben den verbesserten neueren Methoden.

In die folgende Darstellung sind die Proben auf trockenem Wege nur zum kleinsten Theile aufgenommen. Ihre Ausführung ist auch für Chemiker fast nur in besonders eingerichteten Laboratorien, nicht nach Vorschriften allein erlernbar. Die Werke von Kerl: Metallurgische Probirkunst, 2. Aufl., Leipzig 1882, Balling: Probirkunde, Braunschweig 1879 und Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohre, herausgegeben von Professor Th. Richter, sind Specialwerke für diese Zweige der Probirkunst.

Entnahme der Durchschnittsprobe. Die ungleichartige Beschaffenheit, welche nicht nur jede angelieferte Erzart, sondern auch die Hüttenproducte und Legirungen in ihrer Masse zeigen, machen es nothwendig, dass die grösste Sorgfalt der Anfertigung einer guten Durchschnittsprobe zugewendet werde. Das Verfahren bei derselben ist durch Vorschriften geregelt und selbstverständlich je nach der Beschaffenheit des zu prüfenden Materiales verschieden.

Von gepochten Erzen (Schlieche) wird von jedem auf die Wage gebrachten Troge mittelst eines Löffels ein dem Augenmaasse nach gleiches Quantum entnommen, die verschiedenen Proben werden über dem Kegel gemischt, dann ausgebreitet und denselben nach Länge, Breite und Diagonale kleinere Mengen entnommen. Dieses Verfahren wird mit der verjüngten Masse so oft wiederholt, bis man eine zu den Analysen hinreichende Menge erhalten hat, welche dann auf das feinste gepulvert werden muss. Von armen Stufferzen wird beim Verwiegen ein bestimmter Procentsatz zur Seite gestürzt, gepocht und davon die Probe nach obigem Verfahren gezogen. Reichere Erze werden, wenn sie in Stufform geliefert werden, gepocht und die Probe, wie oben beschrieben, hergestellt. Kleinere Quantitäten reicher Erze stösst man im Mörser und siebt das Pulver. Scheidet sich dabei viel Gröbe ab (Glaserz, gediegen Silber etc.), so bildet diese eine Post für sich, die eingeschmolzen und gesondert probirt wird. Von der Feine wird eine Kreuzprobe genommen. Legirungen werden umgeschmolzen und an den daraus gegossenen Barren unten und oben Aushiebe gemacht. Münzen und reiche Gekrätze schmilzt man im Graphittiegel und nimmt von der geschmolzenen Masse eine Granalienprobe. In Barren geliefertes Blei

wird gleichfalls umgeschmolzen und die Probe aus dem Kessel geschöpft oder aus den ausgegossenen Stücken ausgesägt.

Sind dem Probegut Metallstückchen oder andere Körper beigemengt, welche sich nicht zerreiben lassen, so werden sie abgesiebt, das Verhältniss zwischen Gröbe und Feine bestimmt, und beide für sich probirt.

Nässeprobe. Die zum Probiren gelangenden Erze u. s. w. sind oftmals mit Feuchtigkeit beladen, deren Menge je nach der Aufbereitung, welche das Erz erfahren oder nach der Art der Aufbewahrung verschieden sein wird. Dieser Nässegehalt muss bekannt sein, um den Metallgehalt des angelieferten Erzes nach dem Resultate der Probe berechnen zu können. Die „Nässeprobe" hat sich unmittelbar an die Wägung des Erzes anzuschliessen, und wird dadurch ausgeführt, dass man eine gewogene Menge (200 bis 250 g) in einer eisernen oder einer Porcellanschale auf 100 bis 120° so lange erhitzt, bis sich an einer aufgelegten Glasplatte keine Wasserdämpfe mehr verdichten, oder zwei nach kurzem Zwischenraume ausgeführte Wägungen keine Gewichtsdifferenz zeigen.

3) Kupfer.

Uebersicht. Rohstoff. *Erze.* Die Erze, welche bei den Kupferhütten angeliefert werden, sind ausser auf Kupfer, auf Gold und Silber zu probiren, welche wenigstens in den schwefelhaltigen Erzen selten ganz fehlen. Geht der Verhüttung auf Kupfer eine Verarbeitung des Erzes auf Schwefelsäure vorher, so muss auch der Schwefelgehalt desselben bestimmt werden. Finden sich noch andere Metalle in einer zur technischen Gewinnung hinreichenden Menge dem Kupfer beigesellt, so ist deren Menge ebenfalls durch eine Probe zu ermitteln.

Betrieb. Die Producte, welche bei dem Verhüttungsprocesse fallen, werden auf Kupfer und wenn die Erze Silber enthalten, auch auf dieses untersucht. Es hängt von der Natur der angewandten Verhüttungsmethode ab, welche Producte den täglichen Betriebsproben zu unterwerfen sind. In Mansfeld, wo der Gleichartigkeit der Erze wegen auch die Producte eine stets gleichartige Zusammensetzung zeigen, wird der Kupfergehalt des Concentrationssteines, welcher zur Entsilberung gelangen soll, aus dem specifischen Gewichte bestimmt. Das Fortschreiten des Garmachens und Raffinirens wird nach dem Ansehen des Garspanes beurtheilt, d. h. des Kupferüberzuges, welcher einem Eisenstabe, dem „Gareisen" anhaftet, wenn man dasselbe in das Metallbad taucht und rasch wieder herauszieht.

Erzeugniss. Das ausgebrachte Kupfer wird meistens nur nach seinen physikalischen Eigenschaften (Farbe und Beschaffenheit des

Bruches, Verhalten beim Hämmern und Walzen einer Probe, Widerstand gleich starker Stäbe beim Biegen und Zerreissen) beurtheilt. Doch werden auch durch sorgfältige Analysen die Quantität der Beimengungen und die Verbindungen, in welchen die Begleiter im Kupfer auftreten, festzustellen gesucht.

Rohstoff. (Kupfererz.) **I. Bestimmung des Kupfers.** a) *Proben auf trockenem Wege.* Die früher üblichen Kupferproben auf trockenem Wege bestanden aus derselben Reihe von Arbeiten, welche den Kupfergewinnungsprocess im Grossen ausmachten. Deshalb hatte man auch zwei Probirverfahren, das deutsche und das englische, dem deutschen und dem englischen Kupferhüttenprocesse nachgebildet. Jetzt sind dieselben nur wenig mehr im Gebrauche, nachdem man besonders in England lange noch daran festgehalten hatte, als die Unrichtigkeit derselben bereits erkannt war. Der Grund, auf welchen man die Weigerung ein anderes Probirverfahren einzuführen stützte, dass nämlich die trockene Probe, wenn auch nicht den genauen Kupfergehalt des anzukaufenden Erzes, so doch richtig diejenige Menge Kupfers angebe, welche bei der Verhüttung ausgebracht werde, war nicht haltbar, weil diese Reihe von Processen bei der Anwendung im Kleinen ein viel geringeres Ausbringen liefern musste, als beim Grossbetriebe.

Wir unterlassen, diese veralteten Bestimmungsweisen hier ausführlich mitzutheilen, verweisen vielmehr in dieser Beziehung auf Kerl's Probirkunde 1882, S. 202 ff.

b) *Proben auf nassem Wege.* Aufschliessen der Probesubstanz. Oxydische Kupfererze lösen sich leicht in Salzsäure oder Schwefelsäure, Rothkupfererz in Salpetersäure. Geschwefelte Kupfererze und Kupfersteine werden zu feinstem Pulver zerrieben mit rauchender Salpetersäure gelöst oder mit mässig verdünnter Salpetersäure oder Königswasser behandelt, bis der ausgeschiedene Schwefel rein erscheint. Die metallischen Begleiter des Kupfers im Probegute müssen über die Wahl des Aufschliessungsmittels entscheiden. In den meisten Fällen wird das folgende von Mohr angegebene Verfahren verwendbar sein: 5 g des äusserst feinen Pulvers werden in einer etwa 100 mm weiten, tiefen Porcellanschale mit etwas Schwefelsäure, Wasser und hinreichender Salpetersäure versetzt, das Schälchen wird mit einem Uhrglase bedeckt, erst gelinde erwärmt und durch langsam gesteigerte Temperatur die Flüssigkeit verdunstet. Man hebt dann das Uhrglas ab und verstärkt die Hitze, so dass die Schwefelsäure abraucht. Besteht das Probegut aus oxydischen Verbindungen, so giebt man nach dem Erkalten destillirtes Wasser hinzu, kocht auf und filtrirt durch ein kleines Filter. War die Probe geschwefelt, so hat sich reichlich Schwefel ausgeschieden, der nach dem Abrauchen der Säure durch fortgesetztes Erhitzen verbrannt wird. Zu dem erkalteten Rückstande wird eine frische Portion Salpetersäure und wenig Schwefelsäure gegeben, worauf von Neuem rothe

Dämpfe auftreten. Man bringt wieder zur Trockniss, erhitzt zum Verbrennen des Schwefels und setzt nach dem Erkalten zum dritten Male Salpetersäure hinzu und verdampft wieder. War die Probe genügend fein gepulvert, so werden jetzt keine rothen Dämpfe mehr auftreten und die Aufschliessung wird beendet sein. Man verstärkt die Flamme, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen, kocht den erkalteten Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Durch dieses Verfahren werden Blei, Antimon und Zinn unlöslich und wird das Eisen in schwer lösliches Ferrisulfat übergeführt.

1) *Maassanalytische Methoden.* α) Methode mit Rhodanammonium nach Volhard. Aus einer neutralen oder nicht allzu sauren Lösung kann man das Kupfer bei Gegenwart von Schwefligsäure mittelst der Lösung eines Rhodansalzes als Kupferrhodanür fällen. Die Fällung ist eine vollständige und vollzieht sich gemäss der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4CNS + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Wendet man zur Fällung eine überschüssige, abgemessene Menge Rhodanlösung von bekanntem Gehalte an, und bestimmt das nach der Fällung noch in Lösung bleibende Rhodan, so erfährt man aus der Differenz die Menge des vorhandenen Kupfers. Der Ueberschuss von Rhodanlösung kann mit grosser Schärfe durch eine titrirte Silberlösung unter Zusatz von Eisenoxydsalz und Salpetersäure zurückgemessen werden, da bei genügendem Zusatze von Eisenoxydsalz die Reaction desselben auf Rhodan durch die Schwefligsäure nicht beeinträchtigt wird. Als Maassflüssigkeit dient eine Lösung von Rhodanammonium, welche auf eine Lösung von Silbernitrat eingestellt ist, die in 1 Liter 10,793 g Silber enthält. Als Indicator dient eine chlorfreie Lösung von Eisenoxydsalz, am besten eine kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun. Die Silberlösung stellt man dar, indem man 10,793 g chemisch reines Silber (die Herstellung desselben siehe S. 566) in einem Literkolben in reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 auflöst und nach Verjagung der Salpetrigsäure auf 1 Liter verdünnt. Zur Herstellung der Rhodanlösung bedient man sich des Rhodanammoniums, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser von geringen Chlormengen befreit wird. Zur Bereitung von 10 Litern Rhodanammoniumlösung werden 80 bis 85 g des Salzes (je nach dem geringeren oder stärkeren Feuchtigkeitsgehalte) auf der Handwage abgewogen, in Wasser gelöst und in einer Flasche, welche von Liter zu Liter getheilt ist, bis auf 10 Liter aufgefüllt, und wiederholt kräftig durchgeschüttelt. Nun bringt man 50 ccm der Silberlösung in eine Kochflasche von etwa 400 ccm Inhalt, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 200 ccm und versetzt mit etwa 5 ccm der Eisenalaunlösung; macht sich die Farbe des Eisenoxydsalzes bemerklich, so giebt man etwas reine farblose Salpetersäure hinein, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwindet, und lässt aus

der Bürette die Rhodanlösung zufliessen. Anfangs entsteht nur ein weisser Niederschlag, welcher die Flüssigkeit wie Chlorsilber milchig trübt; bei weiterem Zusatz aber erzeugen die einfallenden Tropfen eine blutrothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Gegen Ende der Fällung ballt sich das Rhodansilber zu Flocken zusammen und die Flüssigkeit beginnt sich zu klären; sobald alles Silber gefällt ist, setzt sich der flockige Niederschlag rasch ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen klar. Wenn die Neigung zum Klären merklich wird, so setzt man die Rhodanlösung nur noch tropfenweise hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit einen schwachen lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse werden die 50 ccm Silberlösung etwas weniger als 50 ccm Rhodanlösung verbraucht haben. Man berechnet daraus die noch vorzunehmende Verdünnung. Gesetzt, man habe 48,5 ccm Rhodanlösung verbraucht, so müssen auf je 485 ccm Lösung 15 ccm Wasser oder auf 10 Liter $\frac{10000 - 48{,}5}{485} \times 15 = 307{,}7$ ccm Wasser nachgefüllt werden. — 1 ccm dieser Lösung entspricht sodann 0,01079 g Silber oder 0,00633 g Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers kocht man das nach Mohr's oben beschriebenem Verfahren aufgeschlossene Kupfererz mit Wasser auf und filtrirt in eine Maassflasche von 300 ccm Inhalt. Der unlösliche Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen; dabei hat man zu beachten, dass das Volumen der Flüssigkeit nicht unnöthig gross werde. Man erhitzt nun die Lösung zum Kochen, versetzt mit soviel Schwefligsäure, dass sie stark danach riecht und giebt von der Rhodanlösung eine zur Fällung sämmtlichen Kupfers mehr als hinreichende Menge hinzu. Wenn die Lösung ausser Kupfer nur farblose Metallsalze enthält, welche auf Rhodanammonium keine Einwirkung äussern, so entsteht bei Zusatz der Rhodanlösung an der Einfallstelle eine dunkel schmutzig grüne Färbung, hervorgerufen durch Kupferrhodanid. Dieselbe verschwindet beim Umschütteln sofort, während sich weisses Rhodanür ausscheidet. Wenn alles Kupfer in Rhodanür übergegangen ist, folgt bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung keine Farbenveränderung mehr. Man lässt die Rhodanlösung aus einer Bürette in die mit Schwefligsäure versetzte heisse Kupferlösung einfliessen, bis ein neuer Zusatz von Rhodanlösung keine Farbenänderung mehr hervorruft, giebt dann noch 3 bis 4 ccm hinzu, um eines Ueberschusses an Rhodanlösung sicher zu sein, und notirt die Gesammtmenge der zugesetzten Rhodanlösung. Weiss man ungefähr, wie viel Kupfer die Lösung enthält, so misst man die Rhodanlösung ($^1/_5$ bis $^1/_4$ mehr als zur Ausfällung nöthig) mit einer Vollpipette ab und lässt sie auf einmal in die Kupferlösung einfliessen. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. Zu 100 ccm des Filtrates setzt man 10 ccm Eisenlösung nebst etwas

Salpetersäure und titrirt entweder mit Silberlösung auf farblos, oder nach der Entfärbung durch einen kleinen Silberüberschuss mit Rhodanlösung auf „schwach gefärbt", was namentlich bei Gegenwart gefärbter Metallsalze vorzuziehen ist. Die hierzu gebrauchte Rhodanlösung muss besonders gemessen werden, nicht gemeinsam mit der anfänglich zur Fällung des Kupfers zugesetzten Menge. Da man davon nur wenig nöthig hat, lässt man sie zweckmässig aus einer engen, in $^1/_{20}$ ccm getheilten Bürette oder Handpipette zu. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung nach Abzug der zum Austitriren gebrauchten Rhodanlösung ist mit 3 zu multipliciren und von der anfänglich zugesetzten Menge Rhodanlösung abzuziehen. Der Rest giebt an, wie viel Cubikcentimeter Rhodanlösung zur Fällung des Kupfers gedient haben.

Beispiel. Es seien 5 g Erz gelöst, die Lösung nach Zusatz von Schwefligsäure mit 50 ccm Rhodanlösung versetzt und dann auf 300 ccm aufgefüllt worden. 100 ccm davon wurden mit 10 ccm Eisenalaunlösung und etwas Salpetersäure und dann mit 3,5 ccm Silberlösung versetzt, etwas mehr als bis zum völligen Verschwinden der rothen Färbung nothwendig war. Um diese Färbung wieder hervorzurufen, mussten aus der in $^1/_{20}$ ccm getheilten Handpipette noch 0,25 Rhodanlösung hinzugefügt werden. Hiernach berechnet sich der Kupfergehalt der Probe wie folgt:

$$[50 - 3 \times (3{,}5 - 0{,}25)] \times 0{,}00633 = 40{,}25 \times 0{,}00633 = 0{,}2548\,\text{g Cu}$$

oder 5,09 Proc.

β) Methode mittelst Cyankalium (nach Parkes). Dieses Verfahren beruht darauf, dass eine ammoniakalische Kupferlösung durch Cyankalium allmälig entfärbt wird, indem unter Freiwerden von Cyan farbloses Kaliumkupfercyanür gebildet wird, während das Cyan mit dem Ammoniak zu Cyanammonium und Ammoniumcyanat zusammentritt und in deren Zersetzungsproducte übergeht. Die hierbei sich vollziehenden Nebenreactionen können störend auf die Resultate einwirken. Das Cyanammonium vermag wie das Cyankalium reducirend auf Kupfersalz zu wirken, so dass der Kupfergehalt zu gering gefunden wird. Diese Störungen werden ausgeglichen, wenn man bei Bestimmung des Titers der Normallösung und beim Titriren der Probe immer unter gleichen Umständen arbeitet, mit gleicher Säuremenge, gleicher Menge und Stärke des zur Uebersättigung angewendeten Ammoniaks, mit gleicher Verdünnung der Kupferlösung. Der Kupfergehalt der zu analysirenden Lösung darf nicht zu sehr vom Kupfergehalte der Flüssigkeit abweichen, welcher man sich bei der Titerstellung der Cyankaliumlösung bediente und überdies muss der Zusatz des Cyankaliums während gleicher Zeitdauer geschehen. Auf Grund dieser Erfahrungen hat Dr. Steinbeck der Methode diejenige Form gegeben, welche ihre Anwendung als Betriebsprobe in Mansfeld und anderen Hüttenwerken ermöglichte [1]). Das

[1]) Fresenius, Zeitschr. 8, 8.

Verfahren verlangt, dass die Kupferlösung von Schwermetallen, namentlich von Eisen frei sei. Durch die oben beschriebene Methode des Aufschliessens der Kupfererze werden Blei und Antimon beseitigt. Die Trennung des Kupfers von Eisen durch Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak giebt ungenaue Resultate. Man gelangt sicherer zum Ziele, wenn man die nach Mohr erhaltene Lösung des Kupfererzes in eine kleine Platinschale, oder nach Dr. Steinbeck in ein Becherglas filtrirt, in welchem ein Streifen Platinblech sich befindet. Man erwärmt die Lösung gelinde, säuert mit etwas Salzsäure an und stellt reines Zink in kurzen Stäbchen ein. Das Kupfer schlägt sich mit rosenrother Farbe auf dem Platin und Zink theils fest haftend, theils in schwammigen Massen nieder. Um festzustellen, ob die Ausfällung vollendet ist, giesst man in eine Porcellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser, versetzt mit Salzsäure und nimmt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der über dem Kupferniederschlage stehenden Flüssigkeit in die Schwefelwasserstofflösung herüber. Nur dann, wenn keine Spur von brauner Färbung mehr auftritt, unterbricht man die Einwirkung des Zinks, nimmt den ungelösten Theil desselben mit einer Pincette heraus, fasst dasselbe zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand und dreht es damit um, während man das anhaftende Kupfer mit der Spritzflasche abspritzt. Die Lösung über dem ausgefällten Kupfer wird sorgfältig in eine Porcellanschale abgegossen, der Kupferniederschlag erst mit heissem destillirten Wasser, dem etwas Salzsäure beigemengt ist, dann mit destillirtem Wasser allein in rascher Folge ausgewaschen, etwa abgespülte kleine Kupfertheilchen werden nach Abgiessen der Waschflüssigkeit aus der Porcellanschale zur Hauptmenge des Kupfers zurückgegeben. — Zur Lösung des gefällten Kupfers verwendet Steinbeck eine Salpetersäure, welche aus gleichen Volumen Säure vom specif. Gew. 1,2 und Wasser gemischt ist. Auf je 0,15 bis 0,3 g Kupfer werden 8 ccm der Säure genommen. Die Lösung wird unmittelbar vor dem Titriren mit 10 ccm Ammoniak vom specif. Gew. 0,976 (für je 8 ccm zur Lösung angewendeter Salpetersäure) und dann in einem Becherglase, besser in einer Porcellanschale, mit Cyankaliumlösung versetzt, bis die blaue Farbe in Hellviolett übergegangen ist, welches nach 1 bis 2 Minuten ebenfalls verschwindet.

Zur Titerstellung des Cyankaliums dient eine Kupferlösung, welche durch Auflösen von 5 g Kupfer in 150 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 und Verdünnen bis zu 1 Liter hergestellt ist. 30 ccm dieser Lösung, enthaltend 0,15 g Kupfer, werden mit 10 ccm Ammoniak von der angegebenen Stärke versetzt und die Cyankaliumlösung aus der Bürette hinzugefügt. Man stellt die Cyankaliumlösung zweckmässig so, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Kupferlösung entfärbt und somit 0,005 g Kupfer anzeigt. Der Titer der Cyankaliumlösung muss wöchentlich geprüft werden.

Die Einwage ist nach dem ungefähren Kupfergehalte des Probirgutes zu bemessen. Beträgt die ausgeschiedene Kupfermenge mehr als

0,3 g und weniger als 0,6 g, so löst man mit 16 ccm Salpetersäure, verdünnt die Lösung auf 100 ccm, hebt 50 ccm davon ab, versetzt jede der beiden Portionen mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und titrirt. — Die hier vorgeschriebenen Verhältnisse erfüllen die Bedingungen, unter welchen die Methode zuverlässige Resultate ergiebt. Die Menge Salpetersäure in der Normallösung ist so gewählt, dass in 30 ccm derselben ebensoviel Säure und nach Uebersättigung mit Ammoniak die gleiche Menge Ammoniumnitrat sich befinden, wie in einer Probelösung, welche 8 ccm Salpetersäure von der angegebenen Stärke enthält. Ferner enthält die Normallösung wie die Probelösungen ausser Kupfer nur Ammoniumnitrat und Ammoniak kein anderes Ammoniaksalz.

Als Beispiel möge noch angeführt sein, in welcher Gestalt die Cyankaliumprobe auf den Boston- und Coloradohütten zu Argo in Colorado eingeführt ist [1]). 1 g Probesubstanz wird mit 7 ccm Salpetersäure und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure im Kolben erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen und der ausgeschiedene Schwefel schmilzt. Nach dem Erkalten werden 25 ccm Wasser und 6 g Zink in kleinen Stücken in den Kolben gegeben, nach 5 Minuten weitere 50 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure. Nachdem sämmtliches Zink gelöst ist, prüft man einen Theil der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, ob sie kupferfrei sei, giesst vorsichtig ab und wäscht den Rückstand zweimal durch Decantation. Das ausgewaschene Kupfer wird in genau 5 ccm reiner Salpetersäure gelöst, es werden ein oder zwei Tropfen Salzsäure zur Fällung des Silbers zugegeben, die Lösung wird filtrirt, mit 10 ccm Ammoniak übersättigt, auf 125 bis 150 ccm verdünnt und mit Cyankaliumlösung titrirt, bis kurz vor völligem Verschwinden der blauen Farbe. Dann verdünnt man auf 180 ccm und titrirt fertig.

γ) Methode mit Zinnchlorür nach F. Weil [2]). Wird eine kupferhaltige Lösung mit wenigstens dem doppelten Volumen reiner Salzsäure versetzt, so verräth sich auch die geringste Spur Kupfer, namentlich in der Siedehitze, durch gelb-grünliche Färbung der Lösung. Durch Zinnchlorür wird die kochende Flüssigkeit sofort zu Kupferchlorür reducirt und entfärbt; das Eintreten der Entfärbung ist zugleich der schärfste Indicator der beendeten Reaction.

Als Normallösung dient eine Lösung von Kupferchlorid oder Kupfersulfat, welche 10 g reines Kupfer in 1 Liter enthält (entsprechend 39,384 g Kupfervitriol). Die Zinnchlorürlösung bereitet man durch Auflösen von käuflichem Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Wasser; sie soll etwa ein Drittel oder die Hälfte ihres Volumens Salzsäure enthalten. Zur Gehaltsbestimmung des Zinnchlorürs werden 10 ccm der Kupferlösung mit 25 ccm reiner Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt; in die kochende Lösung lässt man Zinnchlorür aus der Bürette einfliessen. Sobald die Farbe

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1886, S. 53.
[2]) Fresenius, Zeitschr. 9, 297; 17, 438.

zu schwachem Gelb verblasst ist, lässt man das Zinnchlorür nur noch tropfenweise einfallen, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

Hat man zur Auflösung des Probegutes Salpetersäure angewendet, so ist dieselbe vor dem Titriren durch Eindampfen mit Schwefelsäure auszutreiben. Erze oder Steine werden nach dem Verfahren von Mohr in Lösung übergeführt. Man bringt dieselbe im Mischcylinder mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt demselben 10 oder 20 ccm, welche ungefähr 0,05 bis 0,1 g Kupfer enthalten sollen, versetzt mit 25 bis 50 ccm reiner Salzsäure und titrirt. Es ist zur Erreichung scharfer Resultate nothwendig, dass die Probeflüssigkeit während des Titrirens auf der Siedetemperatur erhalten wird, damit die Kochflasche mit Salzsäuredämpfen erfüllt bleibt und Oxydation durch die Luft ausgeschlossen wird. Ist ausser Kupfer auch Eisen in der Lösung vorhanden, so wird dieses ebenfalls reducirt. Man fällt dann in einem anderen Theil der Lösung das Kupfer durch Kochen mit Zink, oxydirt die abfiltrirte Lösung, welche alles Eisen als Oxydul enthält, mit Chamäleonlösung oder Kaliumchlorat zu Eisenoxyd, dampft zu einem kleinen Volumen ein, wobei alles Chlor verjagt wird, vermischt mit dem $2^1/_2$fachen Volumen Salzsäure und titrirt die kochende Lösung mit Zinnchlorür. Bei dem angewendeten Ueberschuss an Salzsäure ist der Farbenwechsel auch für die Bestimmung des Eisens ein höchst empfindlicher Indicator. Zieht man von der zuerst verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung die zur Bestimmung des Eisens verbrauchten ab, so erhält man die zur Reduction des Kupfers erforderlich gewesene Menge. Letztere, welche 0,100 g Kupfer anzeigt, dient zur Reduction von 0,0885 g Eisen.

Ist neben Kupfer noch Antimonsäure in Lösung, so wird dieselbe mit dem Kupfer zu Antimonoxyd reducirt. Um den Kupfergehalt der Lösung zu erfahren, lässt man nach beendeter Reduction die entfärbte Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale über Nacht an der Luft stehen. Das Kupferchlorür oxydirt sich vollständig zu Chlorid, während das Antimonoxyd unverändert bleibt. Titrirt man die an der Luft gelbgrün gewordene Flüssigkeit wieder mit Zinnchlorür, so erfährt man direct den Gehalt an Kupfer oder an Kupfer und Eisen, wenn letzteres zugegen ist.

2) *Colorimetrische Proben.* Auf die Voraussetzung, dass die Farbenintensität gleich starker Schichten einer gefärbten Lösung proportional dem Gehalte an färbender Substanz in der Volumeinheit sei, gründet sich das colorimetrische Probeverfahren. Beim Kupfer benutzt man die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks zur colorimetrischen Bestimmung. Das Verfahren findet nur auf kupferarme Substanzen Anwendung, obwohl es in den Modificationen, welche es durch Jacquelin [1]),

[1]) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 46, 174.

v. Hubert[1]) und Müller[2]) erfahren hat, auch für kupferreichere Geschicke zufriedenstellende Resultate zu geben vermag. Von den Kupfersalzen giebt das Nitrat die intensivste Färbung. Oftmals nimmt die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks einen grünlichblauen Stich an. Derselbe soll mit dem Ammoniaküberschusse zunehmen. Da Nickel, Kobalt und Eisenarsenat mit Ammoniak farbige Lösungen geben, so muss das Kupfer, bei Anwesenheit dieser Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung des Schwefelkupfers zur Probe verwendet werden. Grössere Mengen Blei werden mit Schwefelsäure abgeschieden. Bituminöse Schiefer sind vor der Extraction des Kupfers zu brennen; auch soll Schwefelkupfer nicht auf dem Filter mit Salpetersäure gelöst werden, da organische Substanzen die Färbung beeinflussen.

Heine's colorimetrische Probe für kupferarme Substanzen (Kupferschlacken, Kupferschiefer, Blei, Bleigätte, Eisen, Eisensteine u. s. w.) verlangt eine Anzahl Musterflüssigkeiten zum Vergleiche. Man stellt dieselben her, indem man 0,025 g 0,02, 0,015, 0,010 und 0,005 g reines Kupfer in wenig Salpetersäure löst, mit Ammoniak übersättigt — man misst für jede Flüssigkeit die gleiche Menge Ammoniaklösung ab — und mit Wasser auf 120 ccm verdünnt. Die Lösungen werden in parallelwandige Probegläser von rechteckigem Querschnitte und genau gleicher Form eingefüllt und dicht verschlossen; auf jedes Glas wird der Gehalt der Lösung bezeichnet. Die zu prüfende Substanz (5 g) löst man in Salpetersäure oder Königswasser, oder schliesst sie zuvor auf (Kupferschlacken), trennt wenn nöthig das Kupfer von den Begleitern, welche störend wirken könnten, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, misst das Volumen derselben und bringt sie in ein Probeglas derselben Art, wie sie für die Musterflüssigkeiten dienen. Beim Vergleiche hält man die Gläser dicht neben einander und sieht durch die schmale Seite gegen eine weisse Fläche. Beträgt die Lösung des Probirgutes 100 ccm und erweist sich die Farbenintensität derselben gleich mit derjenigen der Musterlösung, welche 0,02 g Kupfer in 120 ccm enthält, so hat man $\frac{0{,}02 \times 100}{120} = 0{,}017$ g Cu = 0,34 Proc. bei 5 g Einwage. — War die Farbe der Probeflüssigkeit intensiver, als die der reichsten Musterflüssigkeit, so verdünnt man im graduirten Cylinder bis die Farbenintensität mit einer der Musterflüssigkeiten übereinstimmt und berechnet aus dem Volumen der Lösung, wie gezeigt, den Kupfergehalt der Probe.

3) *Gewichtsanalytische Bestimmungsweisen.* α) Modificirte schwedische Kupferprobe nach B. Kerl. Bei dieser Probe wird das Kupfer aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durch

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1849, S. 677 und 1851, S. 804.

[2]) Das Complimentärcolorimeter, Chemnitz 1854; Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 60, 474.

metallisches Eisen oder Zink als Metall ausgefällt. Die Probe ist am einfachsten und giebt die genauesten Resultate, wenn neben dem Kupfer keine oder nur geringe Mengen anderer Metalle in Lösung vorhanden sind. Weil durch Eisen auch die übrigen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle, durch Zink ausserdem Nickel und Kobalt reducirt werden, so müssen dieselben entweder vor der Fällung aus der Lösung oder später aus dem Niederschlage entfernt werden.

Man verwendet zur Probe 2 bis 5 g des fein geriebenen Probematerials, löst dasselbe in Königswasser, versetzt mit einem kleinen Ueberschuss reiner Schwefelsäure, dampft auf dem Sandbade ein, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, und lässt erkalten. Dann wird die Salzmasse mit heissem Wasser aufgenommen und, wenn nöthig unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, zum Sieden gebracht. Nachdem die Lösung in eine conische (Erlenmayer'sche) Flasche filtrirt ist, wird der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen auf einem blanken Eisenbleche keinen rothen Flecken mehr erzeugt. In diese Lösung, welche mässig verdünnt und mässig sauer sein soll, werden einige 3 mm starke Stifte von Eisendraht gebracht; die Flasche wird mit einem Trichter bedeckt und gelinde erwärmt, bis die Entwickelung von Wasserstoff lebhaft wird. So erhält man einen schwammartigen, am Eisen nur lose haftenden Niederschlag von Kupfer. Ist die Lösung farblos geworden, so überzeugt man sich von der vollständigen Ausfällung des Kupfers entweder durch Eintauchen eines blanken spitzen Eisendrahtes oder durch Prüfen eines herausgenommenen Tropfens mit Schwefelwasserstoff. Die kupferfreie Lösung wird in ein grosses Becherglas abgegossen, der Rückstand in der Flasche erst mit kaltem, dann mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen, die Flasche zuletzt mit kaltem Wasser gefüllt, mit einer Porcellanschale bedeckt, umgekippt und nachdem alles Kupfer sich abgesetzt, bei etwas geneigter Schale rasch seitwärts abgezogen. Die Eisendrähte werden durch Abreiben zwischen den Fingern vom anhaftenden Kupfer befreit, im Wasser der Schale abgespült und beseitigt. Dann decantirt man die Flüssigkeit vorsichtig vom Kupfer, wobei auch ein Theil des aus dem Eisen stammenden Kohlenstoffes entfernt wird, übergiesst dasselbe mit etwas absolutem Alkohol, trocknet bei gelinder Wärme, um Oxydation des Kupfers zu vermeiden, und führt es in einen zur Wägung geeigneten Tiegel oder eine Schale über. Nach der Wägung wird nochmals getrocknet, bis das Gewicht constant bleibt. Das Kupfer muss von rother Farbe und frei von Eisenoxyd sein. Ist dasselbe durch Oxydation oberflächlich schwarz geworden, so glüht man es auf dem Röstscherben oder in einem flachen Platinschälchen in der Muffel und wägt es als Kupferoxyd (= 79,828 Proc. Cu). Will man das gefällte Kupfer stets als Oxyd auswägen, so bringt man es nach dem Auswaschen durch Decantation auf ein Filter und verascht das Filter mit seinem Inhalte. Man erzielt dadurch die Verbrennung etwa noch rückständigen aus dem

Eisen stammenden Kohlenstoffes und die Verjagung von Quecksilber (aus Fahlerzen). Wenn aus den Waschwassern noch feine Kupfertheilchen sich zu Boden setzen, so werden dieselben auf ein Filter gebracht, geröstet und als Kupferoxyd gewogen. Da das Gewicht des gefällten Kupfers durch ausgeschiedenes basisches Eisensalz vergrössert ist, so wird das stark geglühte Kupferoxyd in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, das niedergeschlagene Eisenoxyd auf einem aschenarmen Filter gesammelt, geglüht und das Gewicht desselben von dem des unreinen Kupferoxydes abgezogen. — Enthält das zu probirende Material noch andere durch Eisen fällbare Metalle, aber kein Arsen, so wird man zur Entfernung der Begleiter das oben beschriebene Verfahren von Mohr (S. 485) anwenden. Etwa vorhandenes Silber wird vor dem Abdampfen mit Schwefelsäure durch einige Tropfen Salzsäure niedergeschlagen. Ist Arsen vorhanden, so wird die Lösung des Probegutes in Königswasser mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann mit Schwefelnatrium digerirt. Das Gemenge der Schwefelmetalle wird mit starker Salpetersäure gelöst, Silber durch Salzsäure ausgeschieden, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft, bis Dämpfe derselben entweichen, mit Wasser aufgenommen und wie beschrieben mit Eisen gefällt.

β) Fällung durch Zink. Statt Eisens kann zur Fällung des Kupfers auch Zink als Blech oder in Stangenform benutzt werden. Das abgeschiedene Kupfer wird mit einigen Tropfen Salzsäure behandelt, um das Zink völlig zu entfernen, und dann mit heissem Wasser rasch ausgewaschen. Im Uebrigen wird wie bei der Fällung mit Eisen verfahren. Auch Mohr bedient sich zur Abscheidung des Kupfers des Zinks in Stangenform, nimmt aber die Operation in einem gewogenen Platinschälchen vor. Dabei legt sich das Kupfer zum grossen Theile an das Platin an; der am Zink haftende Theil wird abgespritzt und zwischen den Fingern abgerieben. Wenn die Säure durch das Zink nahezu gesättigt worden ist, so kann durch den vom Zink zum Platin, beziehungsweise Kupfer gehenden Strom sich Zink auf das Kupfer niederschlagen. Man giesst die Lösung von Zink und Eisenoxydul sorgfältig vom Kupfer ab und giebt sofort heisses destillirtes Wasser und etwas Salzsäure in die Schale. Das Zink löst sich auf und das Kupfer nimmt die rosenrothe Farbe des galvanisch gefällten an. Sowie dies eingetreten ist, beginnt man mit dem bereit gehaltenen heissen Wasser auszuwaschen, wobei zu beachten ist, dass das metallische Kupfer nicht in Berührung mit Luft kommen darf, so lange die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Beim Abgiessen mitgerissene Kupfertheilchen lässt man absitzen und bringt sie wieder in die Platinschale zurück. Ist das Waschwasser neutral geworden, so wird es möglichst vollständig abgegossen und die Platinschale auf ein bereits kochendes Wasserbad gesetzt. Erscheint der Schaleninhalt trocken, so wird die Schale gewogen und dann wieder auf das Wasserbad zurückgesetzt, bis constantes Gewicht eingetreten ist. Eine Correction des nach diesem Verfahren gefundenen Gewichtes hat nicht einzutreten.

Enthält die Probe Arsen, so ist sie mit Soda und Salpeter zu schmelzen, mit heissem Wasser auszulaugen und der Rückstand mit Säure zu lösen; oder man digerirt die mit Königswasser erhaltene möglichst neutralisirte Lösung mit Schwefelnatrium und kocht zuletzt. Die heisse Lösung wird filtrirt, die unlöslichen Sulfide werden mit kaltem Wasser, welchem etwas Schwefelnatrium zugesetzt ist, gewaschen. Das Schwefelkupfer und die beigemengten Sulfide werden in Königswasser gelöst, worauf man die Lösung wie eine arsenfreie Probe behandelt.

γ) Bestimmung des Kupfers als Sulfür. Diese Methode ist eine der genauesten zur Ermittelung des Kupfergehaltes und daher zur Controle anwendbar. Hat man nach einem der beschriebenen Verfahren eine von Arsen und Antimon freie Lösung des Kupfers erhalten, so dampft man dieselbe, im Falle sie Blei enthält, mit Schwefelsäure ein bis zur völligen Verjagung der Salz- oder Salpetersäure, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, erhitzt auf etwa 80° C. und leitet längere Zeit, mindestens eine Stunde Schwefelwasserstoff hindurch. Das Kupfer fällt in diesem Falle als ein dichteres Oxysulfid, welches an der Luft und auf dem Filter sich nicht so leicht oxydirt. Man filtrirt rasch, wäscht mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstofflösung zugesetzt ist, trocknet den Niederschlag, nimmt denselben vom Filter, verbrennt dieses in einem unglasirten (Rose'schen) Porcellantiegel, giebt das Schwefelkupfer zur Filterasche in den Tiegel, bedeckt mit einer geringen Menge Schwefelblumen und erhitzt den Tiegel, während man einen langsamen Strom Wasserstoff oder Leuchtgas mittelst einer durch den Deckel gehenden Porcellanröhre einleitet. Sobald der Schwefel verflüchtigt ist, lässt man im Gasstrome erkalten und wägt das Halbschwefelkupfer (Cu_2S) mit dem Tiegel. Bei diesem Verfahren wird auch dem Kupfersulfide beigemengtes Schwefelquecksilber und Schwefelarsen durch Verflüchtigung vollkommen entfernt und es ist darum nicht nöthig, das Arsen durch besondere Operationen vorher vom Kupfer zu trennen, wenn es nicht zugleich von Antimon und Zinn begleitet ist.

Statt das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas zu fällen, kann man dasselbe bequemer durch Natriumthiosulfat in Kupfersulfid verwandeln. Zu der kochenden schwefelsauren Lösung lässt man aus einer Bürette eine Lösung von Thiosulfat fliessen; die beendigte Ausfällung des Schwefelkupfers wird durch das Auftreten einer milchigen Trübung, die von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, angezeigt. Man erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis der Niederschlag sich zusammenballt, wobei man nicht ausser Acht lassen darf, dass die Flüssigkeit zum Stossen neigt. Man filtrirt heiss, wäscht rasch mit heissem Wasser aus und glüht den Niederschlag wie oben beschrieben.

Auch die Fällung des Kupfers als Rhodanür, welche dem Volhard'schen volumetrischen Verfahren zu Grunde liegt, kann mit Vortheil zur gewichtsanalytischen Bestimmung benutzt werden, da ausser Silber und Quecksilber kein Metall die Genauigkeit der Probe beeinträchtigt. Die

nicht zu saure Lösung wird mit Schwefligsäure versetzt und derselben nach gelindem Erwärmen eine Lösung von Kalium- oder Ammoniumrhodanat zugegeben, so lange ein Niederschlag entsteht. Ist Eisen in der Lösung vorhanden, so zeigt das Auftreten der rothen Färbung die Beendigung der Fällung an. Der Niederschlag wird entweder auf dem Filter bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht oder besser nach Verbrennung des Filters mit der Asche desselben in einem Rose'schen Tiegel mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrome geglüht und als Kupfersulfür gewogen. Die schwache Löslichkeit des Kupferrhodanürs lässt die Ergebnisse um ein Geringes zu niedrig ausfallen; grössere Mengen freier Säure oder ein beträchtlicher Ueberschuss von Rhodanat führen namhafte Verluste herbei.

4) *Elektrolytische Bestimmung des Kupfers.* Die Fällung des Kupfers durch den galvanischen Strom ist als technische Probe durch Luckow eingeführt worden, welcher mit dieser Methode (1869) als Bewerber um einen von der Mansfelder Oberbergdirection ausgeschriebenen Preis auftrat[1]). Von dieser Zeit ab haben die elektrolytischen Bestimmungsweisen allgemeine Verbreitung gefunden, nachdem frühere Vorschläge so gut wie unbeachtet geblieben waren.

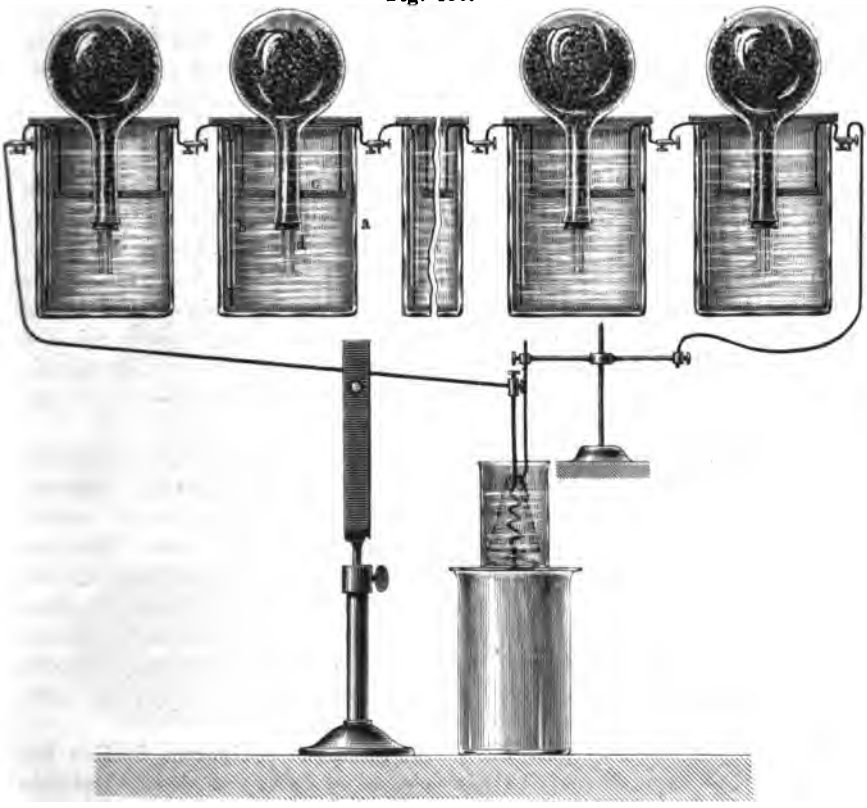
Erzeugung des elektrischen Stromes. In Laboratorien, in welchen viele Proben auszuführen sind, wird man denjenigen Batterien den Vorzug geben, welche einen constanten Strom von der nöthigen Stärke lange Zeit zu entwickeln vermögen, wie die Meidinger'schen Elemente, oder mit welchen sich ohne zeitraubende Vorbereitung ein solcher Strom in jedem Augenblicke für beliebig lange oder kurze Zeit erzeugen lässt, wie mit den thermoelektrischen Säulen in der von Clamond gegebenen Anordnung. Für grössere technische Laboratorien sind auch dynamoelektrische Maschinen geeignet.

Die Meidinger'schen Elemente bestehen in der Einrichtung, welche sie durch Pincus erhalten haben, aus etwa 28 cm hohen und 18 cm weiten Glascylindern, welche mit einer Lösung von Magnesiumsulfat oder Zinksulfat gefüllt sind (Fig. 150). Auf dem Boden des Gefässes ruht eine 1 mm dicke Kupferscheibe, an welche ein längerer Kupferdraht angelöthet ist; letzterer ist, soweit er sich im Gefässe befindet, mit einer Glasröhre umgeben, welche die Berührung mit der Zinkscheibe verhindert. Diese, etwa 2 cm stark, ist mit drei eingegossenen Kupferdrähten in den Cylinder so eingehängt, dass sie bis etwa in die Mitte des Glases hineinreicht. Der Durchmesser der Zinkscheibe ist nur wenig kleiner als der des Glases; in der Mitte ist eine kreisförmige Oeffnung von etwa 4 cm Weite ausgespart. Der eine der Aufhängungsdrähte dient zugleich als Poldraht. Man füllt die Gläser mit Regen-

[1]) Fresenius, Zeitschr. 8, 23; 11, 1; 14, 350; 19, 14. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin 1886, S. 63.

wasser, löst darin etwa 350 g Bittersalz, bringt die Kupferscheibe und die Zinkscheibe hinein, bedeckt die Gläser mit einer Holzscheibe, welche in der Mitte eine Oeffnung besitzt und steckt durch diese und das Loch der Zinkscheibe den Hals eines mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllten Kolbens. Letzterer ist mit einem gut passenden Korke verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren gehen. Aus der einen derselben fliesst concentrirte Kupfervitriollösung aus, während durch die

Fig. 150.



Pincus'sche Batterie und Aufstellung des Apparates für die Elektrolyse.

andere die specifisch leichtere Lösung von Magnesiumsulfat eintritt. Die beiden Glasröhren münden etwa 7 cm über der Kupferplatte; der Abstand der Kupferplatte und Zinkplatte beträgt etwa 12 bis 15 cm.

Man kann den mit Kupfervitriol gefüllten Kolben auch entbehren. In diesem Falle wirft man, wenn die Gläser mit Bittersalzlösung gefüllt und die Elemente verbunden sind, durch die Oeffnung der Zinkscheibe Kupfervitriolkrystalle auf die unten befindliche Kupferscheibe und schliesst nach etwa 10 Minuten den Strom. Nach etwa zwei Tagen bringt man

neue Kupfervitriolstücke auf den Boden des Gefässes und trägt nun Sorge, dass während des Gebrauches der Batterie stets fester Vitriol in den Gläsern sich befinde. Die Stromstärke einer neu angesetzten Batterie ist am ersten Tage gering, erreicht aber bereits am dritten Tage die zur Elektrolyse des Kupfers erforderliche Stärke. Man hält den Strom geschlossen, auch wenn die Batterie nicht im Gebrauche ist, um zu verhindern, dass die Kupferlösung durch Diffusion bis an die Zinkscheibe steige. Nach zwei Monaten zieht man mit einem kleinen Heber die untere Hälfte der Flüssigkeit aus den Bechern ab und ersetzt sie durch Regenwasser, welches man vorsichtig einfliessen lässt. Das Kupfer wird aus der abgezogenen Lösung mit Zinkabfällen ausgefällt und die entkupferte Flüssigkeit zum Ansetzen einer neuen Batterie verwendet.

Die Stromstärke einer solchen Batterie wächst mit der Verminderung des Abstandes zwischen der Zink- und Kupferscheibe, mit der Concentration der sich bildenden Kupferlösung und mit der Temperatur des umgebenden Raumes. Im Winter sind diese Batterien in geheizten Räumen aufzustellen. Gewöhnlich wird die Stärke des Stromes nach der Anzahl Cubikcentimeter Knallgas beurtheilt, welche der Strom im Voltameter aus schwefelsäurehaltigem Wasser in einer Zeiteinheit entbindet. Um zuverlässige Angaben zu erhalten, muss das Voltameter bei der Messung zugleich mit der zu elektrolysirenden Probe in den Stromkreis eingeschaltet sein. Auch der Ausschlag einer Sinusbussole wird zur Strommessung bei der Elektrolyse benutzt.

Clamond's thermoelektrische Säule besteht aus ringförmig angeordneten thermoelektrischen Elementen aus Zink und Antimon. Mehrere solche Ringe sind über einander geschichtet und durch Nebenringe von einander getrennt. Sie lassen in der Mitte einen Cylinder frei, welcher mit Asbest ausgekleidet ist und in welchem sich ein mit Löchern versehenes Rohr aus feuerfester Masse befindet. In dieses Rohr tritt von unten Leuchtgas ein und durch die Oeffnungen in den Cylinder aus, woselbst es zur Verbrennung gelangt. Eine solche Säule vermag in der Stunde 480 ccm Knallgas zu entwickeln, dreimal mehr als eine Batterie aus sechs grossen Meidingerelementen.

Als positive Elektrode dient eine an einem geeigneten Stative befestigte Platinspirale (Fig. 151), welche mit dem Kupferpole der Batterie verbunden ist; als negative Elektrode gebraucht man einen Platinkegel (Fig. 152), welchen man über die Platinspirale stülpt, so dass er dieselbe in geringem Abstande concentrisch umgiebt. Der Kegel wiegt etwa 20 bis 25 g. Gilt es nur geringe Kupfermengen aus einem kleinen Flüssigkeitsvolumen abzuscheiden, so bedient man sich statt des Kegels eines Platinmantels von 7 bis 8 g Gewicht und einer entsprechend kleineren Spirale. — Auch eine Platinschale kann als negativer Pol benutzt werden, welchem als positiver Pol eine Platinscheibe, in deren Mitte ein starker Platindraht befestigt ist, oder eine Platinspirale gegenübersteht. Als Träger für die Platinschale dient ein Dreieck aus

starkem Platindraht, an dessen einem Drahtende die Klemmschraube befestigt ist.

Ausführung der Probe. 2 g des zu untersuchenden Kupfererzes (oder des Kupferhüttenproductes) werden fein gepulvert in einer halbkugelförmigen Porcellanschale mit 40 ccm Königswasser und 4 ccm Schwefelsäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird eingedampft, die Säure verjagt, der ausgeschiedene Schwefel verbrannt, und im Allgemeinen nach der Vorschrift von Mohr (S. 485) verfahren. Die trockene Salzmasse wird mit Wasser aufgenommen und vorhandenes Silber durch sehr verdünnte Salzsäure (1 ccm derselben soll 0,001 g Silber fällen) aus der Lösung entfernt. Ist der Silbergehalt des Probegutes bekannt, so lässt sich die zur Fällung nöthige Menge Salzsäure berechnen; ein Ueberschuss derselben ist aber ängstlich zu vermeiden. Die Lösung der neutralen Sulfate filtrirt man nach erfolgter Klärung in ein Becherglas, welches bei 200 ccm mit einer Marke versehen ist, wäscht vollständig aus, versetzt die Lösung mit 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und bringt das Volumen auf 200 ccm. Das Becherglas wird auf eine Glasschale gestellt, welche einem grossen Becherglase von wenigstens 2 Liter Inhalt als Deckel dient und eine etwa 10 bis 12 mm weite Durchbohrung besitzt. Man bringt nun die Elektroden in die gut umgerührte Lösung und giebt dem Platinkegel eine solche Stellung, dass die Entfernung zwischen ihm und dem Fusse der Spirale bei eisenreichen Lösungen 5 mm, bei kupferreichen höchstens 10 mm beträgt. Zur Elektrolyse kupferreicher Lösungen dient eine Batterie von Meidingerelementen, welche in der Stunde 150 ccm Knallgas entwickelt, bei grösserem Eisengehalte soll der Strom mindestens 200 ccm Knallgas liefern. Ist die Lösung farblos geworden und das Kupfer als glänzender fester Ueberzug auf der Kathode aufgelagert, was bei einem Kupfergehalt von 1 g in etwa 12 Stunden geschehen ist, so prüft man, ob die Fällung eine vollständige ist, indem man aus der Spritzflasche etwas Wasser auffüllt und den Strom noch eine halbe Stunde wirken lässt. Zeigt die vorher von

Fig. 151.

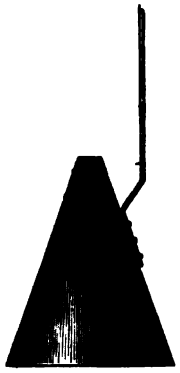
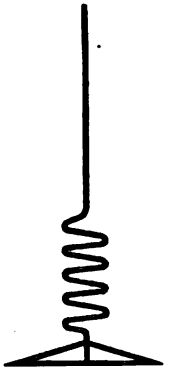
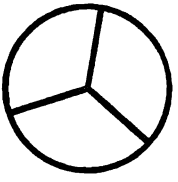


Fig. 152.





der Flüssigkeit unbedeckte und deshalb blank gebliebene Stelle des Platinmantels keinen rothen Anflug, so kann man die Elektrolyse als beendigt ansehen, was eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Schwefelwasserstoffwasser bestätigen wird. Man verdrängt nun die Lösung, während der Strom geschlossen bleibt, durch Wasser, welches auf den Boden des Glases geführt wird und fährt damit so lange fort, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt und also nach Oeffnung des Stromes keine Einwirkung der Säure auf den Kupferniederschlag stattfinden kann. Die entkupferte Lösung sammelt sich in dem untergestellten Becherglase und kann zu weiterer Untersuchung (Bestimmung von Eisen, Zink, Nickel und Kobalt etc.) dienen. Man löst nun sofort die Klemmschrauben, hebt den Platinkegel heraus, spült ihn mit heissem destillirtem Wasser, dann mit absolutem Alkohol ab und trocknet rasch in dem warmen Luftstrome, welcher von einer erhitzten Platte oder Platinschale aufsteigt, und wägt. Die Gewichtszunahme ergiebt den Kupfergehalt der Probe.

Kupferschiefer müssen vor der Aufschliessung zur Zerstörung der organischen Substanzen im offenen Porcellantiegel geröstet werden. Da dieselben verhältnissmässig arm an Kupfer zu sein pflegen, wird das Röstgut (aus 1 bis 3 g Rohmaterial) aus dem Porcellantiegel in ein 5 bis 6 cm hohes und $3^1/_2$ bis 4 cm weites Bechergläschen mit flachem Boden geschüttet. Auf das Schieferpulver lässt man aus einer Bürette 4 ccm Schwefelsäure, aus gleichen Volumen concentrirter Säure und Wasser gemischt, zufliessen, setzt 6 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 und etwa 25 Tropfen Salzsäure hinzu, bedeckt denselben mit einem etwas grossen, unten abgeschnittenen Trichter und erhitzt auf dem Sandbade erst mässig, dann bis zum völligen Verdampfen der Schwefelsäure. Nachdem das Glas erkaltet ist, durchsticht man den Rückstand behutsam mit einem spitzen Glasstabe, spritzt sodann erst die beiden Seiten des Trichters, dann die Wände des Gläschens mit Salpetersäure (1 Vol. Säure vom specif. Gew. 1,2, 5 Vol. Wasser) sorgfältig ab, bis es zur Hälfte gefüllt ist, giebt noch ein paar Tropfen concentrirte Weinsäurelösung hinzu und stellt die kleine Platinspirale und den kleinen Platincylinder in die Lösung. Der untere Rand des Cylinders soll 2 bis 3 mm von den Windungen der Spirale abstehen (Fig. 153). Eine Batterie von vier Meidingerelementen beendet die Elektrolyse in 4 bis 6 Stunden.

Zum Gelingen des Versuches ist ausser einem constanten Strome von der angegebenen Stärke ein Gehalt der Lösung an Salpetersäure wesentlich. 10 Vol. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 in 100 Vol. Lösung sind ein passendes Verhältniss, doch darf nach Luckow der Gehalt an wasserfreier Salpetersäure in der Lösung bis 8 Proc. steigen, ohne Schaden für das Resultat. Salzsäure darf, wie erwähnt, in der Lösung nicht vorhanden sein.

Kleinere Mengen Blei, welche in Lösung gegangen sein könnten, scheiden sich als Hyperoxyd an der Anode ab. Bei der Elektrolyse von

Kupferlösungen, welche freie Salpetersäure enthalten, werden auch grössere Mengen von Blei an dem positiven Pole vollständig als Peroxyd ausgefällt, so dass dieses Verhalten zur Trennung des Kupfers und Bleies benutzt werden kann, wenn die Menge des letzteren nicht sehr gross ist — Arsen, Antimon und auch Selen beginnen erst auf der Kathode sich abzulagern, wenn sämmtliches Kupfer gefällt ist. Der Vorgang verräth sich durch das Unscheinbarwerden des Kupferüberzuges und das Auftreten schwarzer Streifen. Unterbricht man die Elektrolyse, sobald sich diese Erscheinung bemerklich macht, so sind nur so geringe Spuren der genannten Elemente ausgeschieden, dass das Ergebniss der Kupferbestimmung noch nicht nachtheilig beeinflusst erscheint. Hat der schwarze Ueberzug jedoch mehr überhand genommen, so lässt sich noch dadurch eine genaue Kupferbestimmung erzielen, dass man den Platinkegel mit der beschriebenen Vorsicht aus der Lösung herausnimmt, abspült, trocknet und darauf über einer Flamme oder in der Muffel schwach glüht. Die dunkle Substanz verflüchtigt sich und das Kupfer wird theilweise oxydirt. Nun wird der Cylinder oder Kegel in ein Becherglas gestellt und mit dem positiven Pole der Batterie verbunden. Ueber ihn wird ein etwas grösserer gewogener Platincylinder gehängt, der an dem negativen Pole befestigt ist. Das Becherglas wird mit Salpetersäure (1 Vol. Säure zu 6 Vol. Wasser) oder mit Schwefelsäure in der Verdünnung 1 : 8 gefüllt, worauf das am Cylinder haftende Kupfer gelöst und an der Kathode abgeschieden wird.

Fig. 153.

Ist Silber im Probegute, so dass seine Quantität nicht vernachlässigt werden kann, so wird es zuvor mit der genau entsprechenden Menge Salzsäure ausgefällt. Ebenso muss Wismuth, wenn es in merkbarer Quantität vorhanden sein sollte, — was jedoch nur in Ausnahmefällen eintreten wird — zuvor vom Kupfer getrennt werden, wie bei der Analyse der Kupferraffinaden weiter unten beschrieben wird (S. 521). Eisen, Nickel, Kobalt und Zink werden aus sauren Lösungen durch den elektrischen Strom nicht gefällt; doch können grössere Mengen Eisens nach Schweder störend auf die Abscheidung des Kupfers wirken, indem Ferrisulfat unter Reduction zu Oxydul das Kupfer von der Kathode löst.

Mangan wird wie das Blei als Hyperoxyd an der Anode ausgefällt. Die Anwesenheit geringer Mengen dieses Metalles wird an der violetten Färbung erkannt, welche an der Anode in Folge der Bildung von Uebermangansäure auftritt.

Anhang. *Kupferbestimmung in kupferhaltigen Kiesen, Abbränden und ausgelaugten Abbränden*, nach Fresenius[1]). Nach der Vorschrift von Fresenius muss zuerst der Feuchtigkeitsgehalt der Probe bestimmt werden, wozu das Probegut in dem Zustande, wie es angeliefert wird, zu verwenden ist. Man wählt zu dieser Bestimmung von Kiesen etwa 25 g, von Abbränden und ausgelaugten Rückständen 10 g, bringt dieselben auf ein Uhrglas von geeigneter Grösse, welches während der Abkühlung und Wägung mit einem genau passenden Deckel bedeckt wird und erhitzt auf dem Wasserbade oder in einem Luftbade bei 100° bis zu constantem Gewichte. Zur Analyse wird nicht der Rückstand von der Feuchtigkeitsbestimmung, sondern eine sorgfältig hergestellte Durchschnittsprobe verwendet. Eine grosse Gewichtsmenge wird gestossen, durch ein gröberes Blechsieb mit 3 mm weiten Oeffnungen geschlagen, die Gröbe feiner gestossen, mit dem Abgesiebten gut gemischt, wenn es für die weitere Zerkleinerung nöthig erscheint, getrocknet, und soweit zerstossen, dass die ganze Probe durch ein 0,6 mm weites Sieb getrieben werden kann. Dieses feinere Pulver wird wiederum gut gemischt, auf einer glatten Fläche, z. B. einem Bogen Papier, gleichmässig ausgebreitet, in kleinere Quadrate getheilt und von jedem derselben mit dem Löffelchen ein Theil, im Ganzen etwa 15 g, weggenommen; letztere werden in einer Achatschale fein zerrieben und vier Stunden lang bei 100° getrocknet; Wägung ist nicht erforderlich. Das ganz feine getrocknete Pulver wird noch warm in verschliessbare Glasflaschen gebracht, welche vor und nach der Entnahme der zur Analyse nöthigen Quantität gewogen werden.

Zur Bestimmung des Kupfers wägt man von den Kiesen ungefähr 5 g ab, erwärmt dieselben in einem schief liegenden Kolben mit 6 bis 7 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,17, fügt nach und nach etwa 20 bis 25 ccm concentrirte Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. hinzu, so lange noch Einwirkung erfolgt, und digerirt mehrere Stunden unter mässigem Erhitzen. Nun wird der Inhalt des Kolbens in eine Porcellanschale ausgegossen, zweimal mit je 10 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12 nachgespült, der Kolben einstweilen bei Seite gestellt und der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade nahe zur Trockne verdampft. Man erwärmt den Rückstand mit 20 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12, verdünnt mit Wasser und filtrirt in eine etwa 500 ccm fassende Kochflasche; auch die im Lösungskolben verbliebenen Reste werden nun mit Wasser herausgespült und auf das Filter gegeben. Letzteres wird in einem Porcellan-

[1]) Fresenius' Zeitschr. 16, 335.

tiegel eingeäschert, der Rückstand mit 1 ccm Königswasser — aus 3 Thln. Salzsäure vom specif. Gew. 1,17 und 1 Thl. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,37 — zur Trockne gedampft, hierauf mit 5 ccm. Salzsäure vom specif. Gew. 1,12 erwärmt, mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung des Chlorbleies, welche noch etwas Kupfer enthalten kann, zur Hauptlösung hinzufiltrirt. Diese verdünnt man auf etwa 400 ccm und fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag, welcher ausser Schwefelkupfer viel Schwefel und Schwefelarsen, Schwefelblei und etwas Schwefelantimon enthält, wird filtrirt, getrocknet und nachdem das Filter gesondert in einem Porcellantiegel verascht worden, mit der Filterasche unter einem guten Abzuge bei Luftzutritt nach und nach bis zum Glühen erhitzt. Der Glührückstand wird mit 5 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) erwärmt, die Lösung verdünnt, in eine Porcellanschale filtrirt und das gut ausgewaschene Filter mit dem Ungelösten nochmals eingeäschert. Den geringen Rückstand erwärmt man mit 2 ccm Salpetersäure, verdünnt und filtrirt zur Hauptlösung, welche nun Kupfer- und Bleinitrat enthält. Dieselbe wird mit 12 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zur Verjagung sämmtlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, nach Zusatz von Wasser das Bleisulfat abfiltrirt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus dem Filtrate das Kupfer elektrolytisch gefällt, oder mit Schwefelwasserstoff bei 70° C. niedergeschlagen und als Kupfersulfür gewogen.

Zur Bestimmung des Kupfers in Abbränden (ausgelaugten oder nicht ausgelaugten) werden 3 bis 4 g in einer kleinen Kochflasche mit 24 ccm Salzsäure (1,17 spec. Gew.) und 6 ccm Salpetersäure (1,37 spec. Gew.) erwärmt, bis alles Lösliche gelöst ist. Man verdünnt, filtrirt vom schwarzen Rückstande ab, und glüht denselben nach dem Einäschern des Filters im Porcellantiegel. Die geglühte Masse wird mit 1 ccm Salzsäure (1,17) und einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne gebracht, wieder mit Salzsäure erwärmt, die Lösung verdünnt und zur Hauptlösung filtrirt. Nachdem diese auf etwa 400 ccm aufgefüllt, wird mit ihr wie mit der Lösung der Kiese verfahren.

II. Bestimmung des Schwefels. α) Fresenius' Methode. 0,250 bis 0,5 g des feinst gepulverten, bei 100° getrockneten Schwefelerzes werden mit der 10fachen Menge einer Mischung von 2 Thln. trockenem Natriumcarbonat und 1 Thl. Natriumnitrat im Platintiegel innig gemengt, mit einer Schicht derselben Mischung überdeckt und über der Weingeistlampe — durch schwefelhaltiges Leuchtgas kann bei Anwendung eines Platintiegels der Schwefelgehalt zu hoch gefunden werden — allmälig zum Schmelzen gebracht und einige Zeit im Schmelzen erhalten. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser vollständig ausgelaugt, in die Lösung anhaltend Kohlendioxyd geleitet, um geringe Mengen Blei, welche durch das Alkali gelöst worden, auszufällen; darauf wird filtrirt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat

ausgekocht, und nach dem Filtriren mit heissem, etwas Sodalösung haltendem Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Filtrat und Waschwasser werden mit reiner Salzsäure angesäuert, zur Austreibung des Kohlendioxyds erwärmt und durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure in einer Porcellanschale sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben. Der Rückstand wird mit wenig Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser unter Erwärmen gelöst und die heisse Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Baryumchlorid gefällt; nach dem Klären filtrirt man, wäscht mit kochendem Wasser, welchem anfänglich ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wird, aus, trocknet den Niederschlag, äschert im Platintiegel ein und glüht das hinterbleibende Baryumsulfat. Dasselbe enthält häufig fremde Salze, weshalb man es im Platintiegel mit verdünnter Salzsäure wiederholt erwärmt, etwa vorhandene harte Klümpchen mit einem rund geschmolzenen Glasstabe zerdrückt, die Flüssigkeiten durch ein kleines Filterchen giesst und die Filtrate in einer Platinschale mit einem Tropfen Baryumchloridlösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die geringe Menge des ausgeschiedenen Baryumsulfats auf ein kleines Filterchen gegeben, ausgewaschen und an der Platinspirale über dem Platintiegel, welcher die mittlerweile getrocknete Hauptmenge des Sulfats enthält, verbrannt. Nach dem Glühen findet man das Gewicht meist um einige Milligramme geringer als vor der Behandlung mit Salzsäure.

Abbrände und ausgelaugte Abbrände werden mit einer Mischung von 4 Thln. wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat geschmolzen. Man wendet etwa 1 g des fein gepulverten Röstgutes an und mischt mit dem fünffachen Gewichte des beschriebenen oxydirenden Gemenges. Das weitere Verfahren ist genau wie bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

Deutecom benutzt zur Aufschliessung der Schwefelerze statt des Gemenges von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eine Mischung von gleichen Theilen Kaliumchlorat, wasserfreien Natriumcarbonats und Chlornatriums und verwendet zur Oxydation die achtfache Menge der eingewogenen Schwefelverbindung. Er vermeidet dadurch, Nitrate in die Lösung einzuführen, welche durch Eindampfen mit Salzsäure wieder zerstört werden müssen.

Es ist selbstverständlich, dass sowohl die zum Schmelzen verwendeten Alkalisalze, wie auch die zugesetzte Salzsäure rein, vor allem frei von Schwefelsäure sein sollen. Sind reine Reagentien nicht zur Hand, so muss der Gehalt derselben an Schwefelverbindungen sorgfältig bestimmt und nur mit genau gewogenen und gemessenen Mengen gearbeitet werden. Das Gewicht des Baryumsulfats, welches dem Schwefelsäuregehalte der Reagentien entspricht, wird vor Berechnung des in der Probe enthaltenen Schwefels von der Gesammtmenge des ausgewogenen Baryumsulfats in Abzug gebracht.

β) Methode von Clark. Der gesammte Schwefel der Pyrite wird in Schwefelsäure verwandelt, wenn dieselben mit einer Mischung von reinem Natronhydrat und gebrannter Magnesia unter Luftzutritt erhitzt werden. Reines festes Natronhydrat wird in einem Porcellanmörser mit dem doppelten Gewichte frisch gebrannter Magnesia zu einem Pulver verrieben, welches sich in geschlossenem Gefässe lange aufbewahren lässt. Das fein gepulverte Schwefelerz wird in einem Platintiegel abgewogen, mit dem vierfachen Gewichte der Natronmagnesiamischung mit Hülfe eines Glasstabes innig gemengt und in der Muffel dreiviertel Stunden lang einer schwachen Rothgluth ausgesetzt. Die Mischung schmilzt nicht, sondern verringert nur das Volumen. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gelöst, wobei der Tiegelinhalt zu Pulver zerfällt. In die Lösung wird, zur Fällung von etwa vorhandenem Blei, Kohlendioxyd eingeleitet; dann kocht man auf und filtrirt. Der unlösliche Rückstand wird dreimal mit Wasser und je 0,5 *g* Natriumcarbonat ausgekocht, dann auf das Filter gegeben und mit heissem Wasser gewaschen. Die Lösung giebt nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Baryumchlorid reines Baryumsulfat. Der Vorsicht wegen wird auch der auf dem Filter verbliebene Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Baryumchlorid geprüft.

Bei dem Verfahren der trockenen Aufschliessung wird der gesammte Schwefel des Minerals bestimmt, auch der an Blei, Baryum und Calcium gebundene. Der Schwefel des Bleiglanzes, Schwerspathes und Gypses ist aber ohne Werth, wenn die Kiese zur Darstellung von Schwefelsäure Verwendung finden sollen. Zur Werthbestimmung der Pyrite u. s. w. in Bezug auf die Schwefelsäurefabrikation ist das folgende von Lunge angegebene Verfahren der Aufschliessung auf nassem Wege sehr zweckdienlich.

γ) Verfahren von Lunge. Etwa 0,5 *g* des auf das Feinste gepulverten Minerals werden in einem geräumigen Becherglase mit 50 Thln. Königswasser (aus 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,36 bis 1,40) übergossen, und das Glas mit einer Uhrschale bedeckt. Tritt die Reaction nicht sofort ein, so unterstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade, entfernt aber das Glas sofort von demselben, sobald eine lebhafte Entwickelung beginnt. Sowie die Reaction ermattet, stellt man das Glas wieder auf das Wasserbad; in etwa 10 Minuten ist die Lösung vollendet. Wird während derselben Schwefel abgeschieden, so muss man das Aufschliessen mit einer neuen Substanzmenge beginnen. Die Lösung wird mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, und dies nöthigenfalls wiederholt, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Die freie Salzsäure wird möglichst vollständig weggedampft, der Rückstand mit 3 bis 4 Tropfen Salzsäure erwärmt, mit 100 ccm Wasser gelöst, filtrirt und die zum Sieden erhitzte Lösung mit einem geringen Ueberschuss einer kochenden Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalte gefällt. Die durch Absitzen geklärte

Flüssigkeit wird durch ein Filter decantirt, der Niederschlag viermal mit 100 ccm kochenden Wassers durch Decantation gewaschen, nachdem er vor jedem Wasserzusatze mit 2 ccm Normalsalzsäure befeuchtet worden war, sodann auf das Filter gebracht, von Säure frei gewaschen und in üblicher Weise geglüht und gewogen. Das geglühte Baryumsulfat wird durch mitgefälltes Eisenoxyd stets etwas röthlich gefärbt erscheinen. Will man den Resultaten die erreichbar höchste Genauigkeit geben, so behandelt man den Kies nach der oben gegebenen Vorschrift und fällt die mässig warme Lösung des mit Salzsäure abgedampften Rückstandes mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse, filtrirt und wäscht das Eisenoxydhydrat mit kochendem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrates durch Baryumchlorid nicht mehr getrübt wird; dann säuert man das Filtrat mit Salzsäure schwach an und fällt heiss mit einem nur kleinen Ueberschusse von heisser Baryumchloridlösung.

δ) Maassanalytische Bestimmung des Schwefels nach Plattner. 1 g Probesubstanz wird mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Kaliumcarbonat und 4- bis 6fachen Gewichte Salpeter in kleinen Schalen aus Eisenblech gut gemengt, mit Salpeter dünn überdeckt und in der Muffel geschmolzen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, der Rückstand heiss ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und so lange gekocht, bis keine Entwickelung von Salpetrigsäure mehr bemerkt wird. Zu der heissen Lösung, deren Volumen etwa 200 ccm betragen soll, lässt man aus einer Bürette Baryumchloridlösung fliessen, so lange die Entstehung eines Niederschlages deutlich sichtbar bleibt. Dann lässt man absetzen, was sehr rasch geschieht, wenn man die Flüssigkeit der Siedetemperatur nahe erhält und lässt langsam Baryumlösung zuträufeln, bis der einfallende Tropfen keine Fällung mehr hervorruft. Die Baryumchloridlösung wird so gestellt, dass 1 ccm derselben 0,020 g Schwefel, also bei Einwage von 1 g Schwefelerz 2 Proc. Schwefel anzeigt. Eine derartige Lösung muss 152,5 g reines krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2$, $2H_2O$) im Liter enthalten. Man wäge also etwa 155 g des Salzes ein, löse zu 1 Liter und bestimme den Baryumgehalt in 10 ccm der Lösung gewichtsanalytisch. Nach Angabe des Resultates verdünnt man zu dem erforderlichen Gehalte. — Diese leicht und rasch ausführbare Methode gestattet den Schwefel in nicht sehr schwefelarmen Substanzen mit einem Fehler von nur 0,5 Proc. bis höchstens 1 Proc. zu bestimmen und ist darum für viele technische Zwecke mit Vortheil anwendbar.

Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Kupfererze. — Die oxydischen Erze, Malachit, Azurit, Rothkupfererz, lösen sich leicht in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Ammoniak und sind dadurch unschwer von der Gangart, in welche sie eingesprengt oder von welcher sie begleitet sind, zu trennen. Aus der Lösung kann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff oder durch den

galvanischen Strom gefällt werden. Das meiste Kupfer wird gegenwärtig aus geschwefelten Erzen gewonnen und zwar aus Kiesen, welche 2 bis 8 Proc. Kupfer, aber neben Kupfer Eisen, Schwefel und mehr oder minder bedeutende Mengen Arsen enthalten und oftmals auch mit Bleiglanz und Zinkblende vergesellschaftet sind. Ausser solchen Pyriten sind für die Metallurgie des Kupfers noch von Bedeutung der reine Kupferkies, $Cu_2S.Fe_2S_3$, Buntkupfererz, eine isomorphe Mischung von $3\,Cu_2S, Fe_2S_3$ mit $n\,Cu_2S, FeS$, Fahlerz, $4\,(RS + Cu_2S), (AsSb)S_3$, in welchem Symbole R für Fe, Cu, Zn, Hg, Ag gesetzt ist; Enargit, $3\,Cu_2S, As_2S_5$, Famatinit, $3\,Cu_2S, Sb_2S_5$, und Kupferglanz, Cu_2S. Es wird nicht häufig vorkommen, dass eine vollständige Analyse eines dieser Erze von der Praxis verlangt wird. Derselben wird durch die Bestimmung des Kupfers und Schwefels und vielleicht noch des einen oder anderen Bestandtheiles, dessen Anwesenheit im Erze vermuthet wird und welche für das technische Verfahren Bedeutung hat, fast immer Genüge geschehen, um so mehr, als die in der Grube geförderten Erze so gut wie niemals von solcher Reinheit und Gleichmässigkeit sind, dass die Analyse des einen oder anderen Minerales auch wirklich die Zusammensetzung der Beschickung darstellt. Die Trennungsmethoden, welche zur vollständigen Analyse dieser Erze dienen, werden unten bei Analyse der Kupfersteine beschrieben werden.

Betrieb. Uebersicht. Nur wenige Schmelzbetriebe sind auf die Reduction oxydischer Kupfererze gegründet; sieht man von der Verarbeitung des am oberen See in Nordamerika in grossen Massen auftretenden gediegenen Kupfers ab, so wird fast sämmtliches Kupfer aus geschwefelten Erzen oder aus Beschickungen geschwefelter und oxydirter Erze gewonnen. Es wird zunächst aus den gerösteten Erzen ein Rohstein erschmolzen, welcher entweder nur aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen mit etwas Nickel, Kobalt und Zink besteht, wie beim Mansfelder Processe, oder, wenn die Erze Blei, Arsen und Antimon enthalten, auch diese Metalle in sich aufnimmt. Ist Silber und Gold im Erze, so werden dieselben im Steine angereichert. Durch wiederholtes Rösten und reducirendes Schmelzen sucht man immer kupferreichere Steine zu erhalten, bis zuletzt aus der Concentrationsarbeit ein fast reines Schwefelkupfer hervorgeht, welches neben den Edelmetallen nur noch wenige Beimengungen enthält.

Kupferstein. Der Betrieb erfordert ausser der Ermittelung des Silbers, von welcher später die Rede sein wird, eine regelmässige Bestimmung des Kupfers. Hat man sehr gleichmässige Beschickungen, aus welchen Steine von annähernd gleicher und wenig complicirter Zusammensetzung fallen, so kann man schon aus dem specifischen Gewichte nach empirischen Tabellen den Kupfergehalt mit einer für den Betrieb hinreichenden Genauigkeit feststellen, wie in Mansfeld geschieht.

Nehmen aber ausser Schwefel, Kupfer und Eisen noch andere Metalle, wie Blei und Zink, in grösseren und wechselnden Mengen an der Zusammensetzung des Steines Theil, so muss eine der analytischen Methoden der Kupferbestimmung, welche oben unter den Kupferproben beschrieben sind, gewählt werden.

Schlacken. Die Kupferschlacken, namentlich Spur- und Concentrationsschlacken, sind auf Kupfer zu untersuchen. Das feine Pulver (1 g) wird mit Salzsäure, in welcher man zur Zersetzung der in der Schlacke vertheilten Steinpartikelchen etwas Kaliumchlorat aufgelöst hat, in einem Porcellanschälchen digerirt und nach vollendeter Aufschliessung zur Trockne verdampft; das trockene Pulver wird mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, und aus der filtrirten Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt; der Niederschlag wird mit Salpetersäure gelöst und das Kupfer colorimetrisch nach S. 491 bestimmt.

Cementkupfer. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit verwendet man etwa 75 bis 100 g der Probesubstanz. Zur Analyse wägt man von dem bei 100° getrockneten Cementkupfer eine grössere Menge (50 bis 60 g) ab, löst und verdünnt die Lösung auf 2 Liter. Dieselbe wird in der Messflasche, deren Gewicht vorher bestimmt worden ist, gewogen; mit der Pipette werden 30 bis 50 ccm zur Analyse abgehoben, diese Menge wird wieder gewogen. Fresenius, dem diese Vorschrift entlehnt ist, weist darauf hin, dass die ungleichartige Beschaffenheit mancher Cementkupfer die Erlangung einer richtigen Durchschnittsprobe erschwert. Man soll deshalb, wenn die Menge der zur Verfügung stehenden Probesubstanz eine kleine ist, dieselbe ungetheilt verarbeiten. Wenn man über ein grösseres Gewicht der Probe gebietet, z. B. über mehrere Kilogramm, so bestimme man die Feuchtigkeit in einem Theile der ganzen Probe, und trenne die gesammte Masse des ungleichartigen Probegutes durch Blechsiebe in Feine und Gröbe, oder nach Beschaffenheit in feines oder mittelfeines Pulver und gröbere Kupferstückchen. Jeder Gemengtheil wird bei 100° getrocknet, gewogen und ein aliquoter Theil, z. B. ein Zehntel, desselben zur Auflösung verwendet. Die gesammte Lösung wird gewogen und in einem abgewogenen Theile derselben das Kupfer bestimmt. Zur Lösung erwärmt Fresenius das Cementkupfer mit Salzsäure, setzt nach und nach Salpetersäure hinzu, so lange noch Einwirkung erfolgt, filtrirt und wäscht den Rückstand aus. Derselbe wird im Tiegel bei Luftzutritt geglüht, die geglühte Masse mit Salzsäure und Salpetersäure erwärmt und zur Hauptlösung filtrirt. In den meisten Fällen wird nur der Kupfergehalt des Cementkupfers, manchmal auch der Silbergehalt, zu ermitteln sein. Der zur Analyse abgewogene Bruchtheil der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt, der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkalium ausgekocht, verdünnt, filtrirt und der Niederschlag mit Salpetersäure gelöst. Aus der salpetersauren Lösung fällt man etwa vorhandenes Silber durch einige Tropfen

Salzsäure, Wismuth durch Ammon und Ammoncarbonat und aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate das Kupfer elektrolytisch oder mit Schwefelwasserstoff in der Wärme.

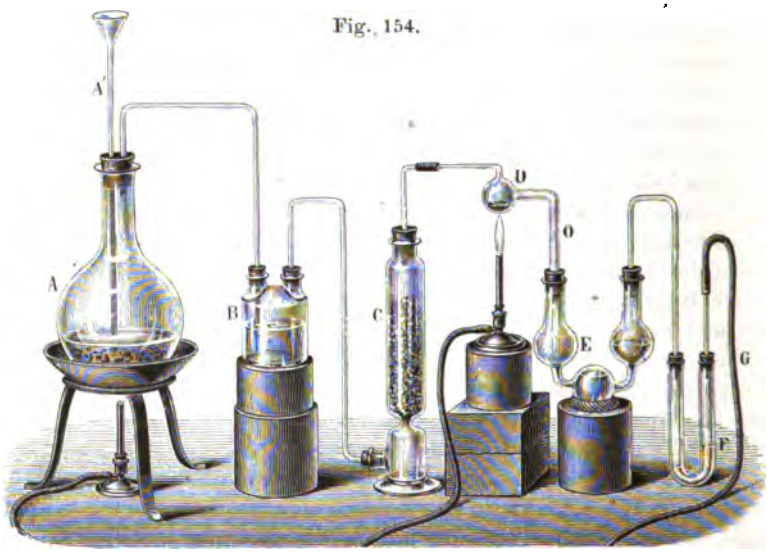
Systematischer Gang der Analyse der wichtigsten Hüttenproducte.

1) *Kupfersteine.* Die Bestimmung des Schwefels wird in einem besonderen Antheile der Probe durch Schmelzen mit reinem Natriumcarbonat und Salpeter u. s. w. nach S. 503 vorgenommen. Enthält der Stein nur die Sulfide von Kupfer und Eisen, so löst man 0,5 bis 1 g der Probe in einem bedeckten Becherglaschen in concentrirter Salpetersäure oder Königswasser. Ausgeschiedener Schwefel wird abfiltrirt, ausgewaschen und im Porcellantiegel verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und die Lösung zur Hauptmenge gegeben. Das Kupfer fällt man mit Schwefelwasserstoff aus heisser Lösung (S. 495) und bestimmt es als Kupfersulfür. Aus dem Filtrate wird das Eisen, nachdem es mit Kaliumchlorat oder Bromwasser oxydirt worden ist, mit Ammoniak gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen als Eisenoxyd gewogen. Der Niederschlag darf kein Chlorammonium zurückhalten, weil beim Glühen Verlust durch Bildung von flüchtigem Eisenchlorid entstehen könnte. — Die meisten Steine enthalten jedoch ausser Kupfer und Eisen noch mehr oder minder bedeutende Mengen Blei und Zink, ferner Antimon, Arsen, Nickel und Kobalt. Die Analyse solcher Steine, ebenso wie die von Fahlerz, Enargit, Famatinit, Bournonit u. s. w. gestaltet sich am einfachsten, wenn man sie nach dem von Berzelius zuerst angewendeten Verfahren durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur in Chloride verwandelt.

Zersetzung durch Chlorgas. Das Chlorgas aus dem Entwickelungskolben (Fig. 154, a. f. S.) wird zuerst durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, dann durch einen Cylinder mit Chlorcalcium oder mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure befeuchtet ist, getrocknet und dann in die Kugelröhre *D* geführt. Diese Kugelröhre (Fig. 155, a. f. S.) ist aus schwer schmelzbarem Glase gefertigt und besitzt zwei ungleich weite Schenkel, deren Mündungen in der Kugel sich nicht diametral gegenüberstehen. Die Substanz wird aus einem langen dünnen Röhrchen durch das weitere Rohr in die Kugel eingeführt und dieses dann in der Mitte rechtwinkelig umgebogen. Der abwärts gebogene Theil ist mit einem dicht schliessenden fehlerfreien Korke in die Vorlage, — eine mit drei kugelartigen Erweiterungen versehene U-Röhre oder eine Volhard-Fresenius-Flasche — dicht eingepasst. Die Vorlage enthält Wasser oder für antimonhaltige Substanzen stark verdünnte Salzsäure und schwefelsäurefreie Weinsäure. Man schliesst, um sicher alle Chloriddämpfe absorbiren zu lassen, der ersten Vorlage noch eine zweite an, beschickt dieselben aber gerade mit nur so viel Flüssigkeit, wie nothwendig ist, um zu verhüten, dass die Dämpfe bloss über dieselbe hinstreichen; es bedarf dann nur eines sehr geringen Druckes,

um das Gas durch die Vorlage zu treiben. Aus der Vorlage führt man das überschüssige Chlor entweder in einen Abzug oder in einen tubulirten Cylinder, welcher mit wechselnden Schichten von Holzkohle in etwa haselnussgrossen Stücken und trockenem gelöschtem Kalk gefüllt ist. Zur Verbindung der einzelnen Theile wählt man gute Korke, oder sorgfältig entschwefelten Kautschuk und schiebt die Glasröhren in den verbindenden Schläuchen dicht an einander. Der zu untersuchende Körper wird auf das Feinste gepulvert in einem dünnen Glasröhrchen aufbewahrt, welches lang genug ist, um durch das weitere Röhrenstück bis in die Kugel eingeführt zu werden. Die Substanz wird mit dem Röhrchen gewogen, die zur Analyse nöthige Menge vorsichtig in die

Fig. 154.



Kugel gebracht und das Röhrchen zurückgewogen. Man schliesst nun die Theile des Apparates an einander, erwärmt den Chlorentwickler gelinde, und lässt den ganzen Apparat mit Chlorgas sich füllen und die vorgelegte Flüssigkeit mit Chlor sättigen. Diese Vorsicht ist unerlässlich, weil sonst der abdestillirende Chlorschwefel sich bei Berührung mit Wasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzen würde, welcher später durch Chlor nur schwierig oxydirt werden könnte. Man hat deshalb den Chlorstrom zu mässigen, wenn die Substanz schon in der Kälte durch Chlor so heftig angegriffen wird, dass sich die Temperatur bis zum Verflüchtigen des Chlorschwefels steigert. Wenn durch die Reaction selbst keine Wärme mehr gebildet wird oder von Anfang an nicht gebildet worden ist (was gerade bei

Fig. 155.

Kupfersteinen bisweilen der Fall), so beschleunigt man den Durchgang des Chlors und unterstützt den Angriff desselben durch gelindes Erwärmen, welches man allmälig, aber nicht bis zum Glühen, steigert. Die entstehenden leichtflüchtigen Chloride treibt man mittelst einer Flamme in kleinen Antheilen möglichst vollständig in die Vorlage, um zu verhüten, dass Verstopfung der Röhre eintritt. In der Regel bleiben zurück die Chloride des Silbers, Bleies, Kupfers und Zinks; von letzterem und vom Eisenchlorid gehen nur dann kleine Antheile in die Vorlage über, wann zu starke Hitze gegeben worden ist. Wann keine neuen Dämpfe mehr in der Kugel aufsteigen und die flüchtigen Chloride bis an den Kork der Vorlage getrieben worden sind, sperrt man den Chlorstrom ab, sprengt das Rohr mittelst einer scharfen Feile etwa bei 0 ab und verschliesst sofort die entstandene Oeffnung des unteren Theiles der Röhre mit einem bereit gehaltenen gut schliessenden Kork. Die verschlossenen Vorlagen lässt man etwa 24 Stunden stehen, öffnet dann behutsam den Kork und spült, wenn noch Chloride in dem Rohre sich finden sollten, dieselben durch etwas verdünnte Salzsäure in das Gefäss.

Untersuchung der überdestillirten Antheile. In den Vorlagen befindet sich der gesammte Schwefel als Schwefelsäure, ferner die Chloride von Arsen, Antimon, ein Theil des Eisens und bisweilen des Zinks. Man giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas und erwärmt gelinde, bis sämmtliches Chlor ausgetrieben ist. Sollte etwas Schwefel in der Lösung ausgeschieden und nicht oxydirt worden sein, so bringt man denselben auf ein gewogenes Filter. Die klare Lösung fällt man mit Baryumchlorid in geringem Ueberschusse, wäscht das Baryumsulfat mit heissem Wasser und reinigt es nach dem Glühen mit Salzsäure (S. 503). Aus dem Filtrate fällt man den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt. Die Flüssigkeit, welche nur wenig freie Säure enthalten wird, wenn man nach Vorschrift operirt hat, erwärmt man auf 70° und leitet einen anhaltenden Strom Schwefelwasserstoff hindurch. Ist nur Antimon vorhanden, so darf man während des Einleitens allmälig bis zum Sieden erhitzen, um den Niederschlag dichter zu erhalten. Das gefällte Schwefelantimon filtrirt man, wenn die Menge desselben nicht sehr gering ist, schnell auf ein gewogenes Filter, und wäscht mit Wasser aus, dem nur einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt sind. Das Filtrat enthält Eisen und möglicherweise etwas Zink; man vereinigt es später mit der entsprechenden Lösung der nichtflüchtigen Chloride. — Das Filter mit dem Niederschlage von Antimonsulfid wird bei 100° getrocknet und gewogen. Um daraus die letzten Antheile von Feuchtigkeit und Schwefel zu entfernen, wägt man den grösseren Theil des Filterinhaltes in einem Porcellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in eine passende etwa 2 dm lange Glasröhre und erhitzt es mittelst einer Lampe, welche man unter derselben hin und her bewegt, während ein langsamer Strom trockenen Kohlendioxyds durch die Röhre geleitet wird. Der Schwefel, welcher dem Antimonsulfür beigemengt

war, verflüchtigt sich und der Inhalt des Schiffchens nimmt eine schwarze Farbe an. Wenn durch fortgesetztes Erhitzen neue Schwefeldämpfe nicht auftreten, lässt man im Kohlendioxydstrome erkalten, wägt und berechnet aus dem erhaltenen Antimonsulfür des aliquoten Theiles den Antimongehalt der Probe. Ist die Menge des Antimons eine sehr geringe, so bedient man sich zum Filtriren des von Fresenius empfohlenen Filtrirröhrchens (Fig. 156). Dasselbe fertigt man aus einem 14 bis 15 cm langen und oben 5 bis 6 mm weiten Glasröhrchen, welches man etwa in der Mitte auf 2 bis 3 mm Weite verengt und von da ab so auszieht, dass die untere Fortsetzung eine 3 bis 4 mm weite Röhre bildet. Man bringt über die Einschnürung einen Pfropfen von langfaserigem Asbest, wäscht denselben mit Wasser aus, um feine Theilchen wegzuspülen, befestigt das Röhrchen wagerecht in einer Klemme, verbindet das verjüngte Ende mit einer Saugvorrichtung und saugt zuletzt unter Erwärmung Asbest und Röhrchen trocken. Man wägt es, befestigt es in dem Stopfen eines Filtrirkolbens und giebt durch ein kleines Trichterchen die zu filtrirende Flüssigkeit vorsichtig und unter gelindem Saugen auf. Das Röhrchen mit dem Niederschlage wird in einem langsamen Strome von Kohlendioxyd unter gelindem Erwärmen getrocknet, zuletzt zur Austreibung des beigemengten Schwefels erhitzt und, nachdem das Kohlendioxyd durch Luft verdrängt ist, gewogen. — War nur Arsen in der Probe, so besteht der Niederschlag aus Schwefelarsen und Schwefel (Arsensäure und Zink können nur in stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff getrennt werden, oder nach vorausgegangener Reduction der Arsensäure mit Schwefligsäure, sonst fällt Zink mit dem Arsen nieder). Den Niederschlag löst man auf dem Filter in Kalilauge und leitet Chlor ein bis zum Vorwalten oder versetzt mit Brom, bis die Lösung sich dauernd gelb färbt. Zur Lösung giebt man, anfänglich bis nach Aufhören der Stickstoffentwickelung tropfenweise, dann in reichlicher Menge Ammoniak, und wenn die Flüssigkeit nach einigem Stehen klar geblieben, Magnesiamixtur in schwachem Ueberschusse hinzu, lässt in bedecktem Glase bei gewöhnlicher Temperatur vier Stunden stehen und filtrirt. Zum Auswaschen des Niederschlages dient eine Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit. Man wäscht, bis das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung mehr zeigt, und trägt Sorge, diesen Punkt mit der möglich geringsten Menge Waschflüssigkeit zu erreichen. Man kann sich zum Filtriren eines gewogenen Filters bedienen und den Niederschlag bei 102° bis 103° C. bis zu constantem Gewichte trocknen; rascher gelangt man zum Ziele, wenn man das Salz in Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$) überführt. Der trockene Niederschlag wird möglichst vollständig auf ein Uhrglas gebracht, das Filter mit Ammoniumnitratlösung getränkt, getrocknet und im Porcellantiegel

Fig. 156.

behutsam verbrannt. Nach dem Erkalten bringt man das Salz in den Tiegel. Anfangs erhitzt man im Luftbade bis etwa 130° C., dann etwa 2 Stunden auf einem mit einer Lampe geheizten kleinen Sandbade und ebenso lange auf einem Eisenbleche, zuletzt glüht man über directer Gasflamme. Das langsame Steigern der Temperatur soll verhüten, dass das entweichende Ammoniak reducirend auf die Arsensäure wirke. Nimmt man das Erhitzen unter langsamer Zuleitung von Sauerstoff im Rose'schen Tiegel vor, so kann man von Anfang an über directer Gasflamme arbeiten, wenn man die Temperatur ganz allmälig bis zur Glühhitze steigert, und wird so die Operation in weit kürzerer Zeit beenden.

Das gefällte Schwefelarsen lässt sich auch direct in Arsenigsäure verwandeln, wenn man es mit Natriumcarbonat löst und mit frisch gefälltem basischem Wismuthnitrat kocht. Es bildet sich Schwefelwismuth und Arsenigsäure. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, versetzt mit einer Lösung von Natriumbicarbonat und titrirt die Arsenigsäure mit Jod.

Enthält der Schwefelwasserstoffniederschlag Antimon und Arsen, so löst man denselben in Königswasser, setzt zur Lösung etwas Weinsäure oder Seignettesalz, übersättigt mit Ammoniak und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und damit weiter nach S. 511 verfahren. — Besser ist die von Bunsen angegebene Trennung des Antimons vom Arsen. Die Schwefelmetalle werden auf dem Filter noch feucht mit reiner Kalilauge — aus Kali, welches mit Alkohol gereinigt worden ist — gelöst, in einen grossen etwa 150 ccm fassenden Porcellantiegel filtrirt, das Filter wird mit Wasser nachgewaschen und die eingeengte Waschflüssigkeit der Lösung im Tiegel zugefügt. Man bedeckt den Tiegel mit einem durchlöcherten Uhrglase und leitet durch die Durchbohrung desselben einen Strom Chlorgas bis zur völligen Sättigung, erwärmt auf dem Wasserbade und lässt aus einer Pipette concentrirte Salzsäure in grossem Ueberschusse eintropfen; ist die Flüssigkeit auf das halbe Volumen eingedampft, so versetzt man nochmals mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure und dampft wieder auf die Hälfte oder ein Drittel ein. Der Tiegelinhalt wird jetzt in ein geräumiges Becherglas gegeben und mit sehr schwacher Salzsäure ohne Zusatz von Weinsäure verdünnt. Zu der wasserhellen Lösung giebt man für jedes Decigramm oder weniger des vermuthlichen Antimongehaltes 100 ccm frisch bereitetes gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, worauf sich je nach der Grösse des Antimongehaltes sofort oder nach kurzer Frist ein Niederschlag von Antimonpentasulfid abscheidet. Sobald die Ausscheidung erfolgt ist, treibt man unverzüglich den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus der Lösung, indem man mittelst des Blasebalges des Glasbläsertisches einen durch Baumwolle filtrirten stürmischen Luftstrom durch die Flüssigkeit jagt. Das Luftzuleitungsrohr führt man durch die Durchbohrung des Uhr-

glases, mit welchem das Becherglas, um Verlust durch Umherspritzen zu vermeiden, bedeckt bleiben muss, bis auf den Boden des Becherglases ein. Nach 15 bis 20 Minuten ist die Austreibung vollendet. Der Antimonniederschlag wird auf ein gewogenes Filter gegeben und mit der Wasserluftpumpe abgesaugt und gewaschen. Man füllt das Filter nach einander achtmal mit absolutem Alkohol, viermal mit reinem Schwefelkohlenstoff und zuletzt noch dreimal mit Alkohol, bedeckt dann die Oeffnung des Trichters mit einem Glaskölbchen voll heissen Wassers, während man ununterbrochen fortsaugt, und erreicht auf diese Weise, dass innerhalb einer Stunde der Niederschlag trocken genug ist, um sogleich im Trockenbade bei 110° von den letzten Antheilen Wassers befreit zu werden. Der getrocknete Niederschlag verändert bei fortgesetztem Verweilen in der Temperatur von 110° das Gewicht nicht, und besteht aus reinem Antimonpentasulfid. Dasselbe kann noch unbedeutende Spuren von Arsenik enthalten. Bei Analysen, welche sehr grosse Genauigkeit erfordern, wird man deshalb den Antimonniederschlag nur mit Wasser auswaschen, auf dem Filter wieder mit Kali lösen und die Operation der Trennung nochmals wiederholen. Dagegen ist die abfiltrirte Lösung der Arsensäure völlig frei von Antimon.

Zur Bestimmung des Arsens bedient man sich mit Vortheil des Verfahrens von Holthof[1]). Dieser Analytiker hat gezeigt, dass eine Salzsäure enthaltende Lösung von Arsensäure sich ohne Verlust von Arsenchlorür eindampfen lässt und dass Arsensäure durch überschüssige Schwefligsäure vollständig zu Arsenigsäure reducirt werden kann. Man dampft demnach die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei man das Einfallen von Staub sorgfältig zu verhindern trachtet. Um jede Reduction der Arsensäure zu vermeiden, kann man der Lösung vorsichtshalber Chlorwasser, etwa 100 ccm, oder Kaliumchlorat, ungefähr 1 g, zusetzen; doch erscheint dies nicht nöthig, wenn zuvor jede Spur von Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt war. Um sicher zu sein, dass die rückständige Salzmasse auch wirklich frei von Salzsäure sei, nimmt man nochmals mit Wasser auf und dampft wiederum zur Trockne. Der Rückstand wird in 150 bis 200 ccm Wasser gelöst, auf muthmaassliche 0,1 bis 0,25 g metallisches Arsen werden 150 bis 300 ccm einer gesättigten Lösung von Schwefligsäure zugegeben und im bedeckten Becherglase drei bis vier Stunden lang auf eine dem Sieden nahe Temperatur erhitzt. Hierauf setzt man nochmals 100 bis 150 ccm wässerige Schwefligsäure hinzu, wirft einen langen, spiralförmig gewundenen Platindraht hinein und kocht rasch auf die Hälfte des Volumens ein, wodurch die Lösung frei von Schwefligsäure wird. Dabei legt man das Deckglas lose auf, indem man ein zum Häkchen gebogenes Glasstäbchen einklemmt. Man lässt nun erkalten, versetzt mit einer Lösung von Mononatriumcarbonat

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 378.

im Ueberschusse, fügt klare Stärkelösung hinzu und titrirt die Arsenigsäure mit $^1/_{10}$ Jodlösung.

Untersuchung des nicht überdestillirten Antheiles. Die nicht flüchtigen Chloride werden aus der Kugelröhre durch heisse sehr verdünnte Salzsäure, welcher man zur Oxydation des Kupferchlorürs etwas Salpetersäure zusetzt, gelöst; Chlorblei lässt sich durch Behandeln mit heissem Wasser allein vom Chlorsilber trennen. Lassen sich die Chloride nicht vollständig aus der Kugel weglösen, so reducirt man sie durch Erhitzen im Wasserstoffstrome und löst die Metalle durch verdünnte Salpetersäure. — Selten wird der Silbergehalt in Kupfersteinen 0,3 Proc. überschreiten. Man filtrirt daher die geringe Menge Chlorsilber, wenn die Bestimmung derselben nicht auf besonderem Wege vorgenommen werden soll, auf ein getrocknetes und gewogenes Filter.

Schlackentheilchen, welche der Stein enthält, werden dem Chlorsilber beigemengt bleiben. Deshalb löst man entweder das Chlorsilber auf dem Filter mit Ammoniak, äschert das Filter mit den Schlackentheilchen ein und bringt den Rückstand als Schlacke in Rechnung oder man reducirt das Chlorsilber und die Filterasche in einem Rose'schen Tiegel mit Wasserstoff, behandelt mit verdünnter Salpetersäure und wägt das Unlösliche als Schlacke. — Die Lösung der Chloride wird mit Schwefelsäure eingedampft, ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure abgeraucht, nach dem Erkalten verdünnt, filtrirt und das Bleisulfat erst durch Wasser, dem etwas Schwefelsäure beigemengt ist, darauf das Filter durch Alkohol säurefrei gewaschen. Das Bleisulfat wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter abgetrennt, letzteres für sich verbrannt, die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure gelinde erwärmt, dann mit einem Tropfen Schwefelsäure behandelt, die Säure abgeraucht, hierauf der Niederschlag in den Tiegel gebracht, zur dunklen Rothgluth erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. — Aus der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Enthält die Lösung Zink, so wäscht man das Schwefelkupfer zuerst mit Salzsäure vom specif. Gew. 1,05, welche man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat und dann erst mit Wasser, welchem Schwefelwasserstoff zugesetzt, völlig aus; hiernach erhält man den Kupferniederschlag frei von Zink und entgeht der Nothwendigkeit einer wiederholten Fällung. Das Schwefelkupfer wird entweder als Sulfür nach S. 495 oder nach erfolgter Lösung in Salpetersäure elektrolytisch bestimmt. Das Filtrat vom Kupferniederschlage vereinigt man mit der Lösung, aus welcher Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sind, oxydirt das Eisen durch Zusatz von Kaliumchlorat und dampft die Flüssigkeit ein, um den grössten Theil der freien Säure (auch einen etwa vorhandenen Ueberschuss freier Schwefelsäure) zu verjagen, verdünnt mit Wasser, versetzt unter Umschütteln mit Natriumcarbonat, bis die Lösung ohne Trübung zu zeigen braunroth geworden, dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat in nicht zu grosser Menge und erhitzt kurze Zeit zum Kochen.

Sobald der Niederschlag von Eisenoxyd sich abgesetzt hat, filtrirt man die noch heisse klare Lösung ab, und wäscht den Niederschlag anfänglich durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Zur Abscheidung einer geringen Menge Zink und Nickel löst man das Eisenoxyd in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung. Das Eisenoxyd ist nach sorgfältigem Auswaschen frei von Natron und kann nach dem Trocknen geglüht und gewogen werden. Zu dem Filtrate, welches noch Zink, Nickel und Kobalt enthält, giebt man Essigsäure in grossem Ueberschusse und fällt das Zink durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink wird rein weiss ausfallen und sich gut absetzen. Man filtrirt und wäscht auf dem Filter mit einer verdünnten Lösung von Ammonacetat und Schwefelwasserstoffwasser aus. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vom Filter abgenommen, das Filter in einer Platinspirale verbrannt und mit dem Niederschlage in einem Rose'schen Tiegel mit etwas Schwefelblumen bedeckt und im Wasserstoffstrome geglüht, wie bei der Bestimmung des Kupfers als Sulfür (S. 495) angegeben ist. Nach dem Wägen wiederholt man vortheilhaft das Glühen mit Schwefel, um zu prüfen, ob das Gewicht constant bleibt. — Das Filtrat vom Zinkniederschlage wird eingedampft, die Essigsäure möglichst vollständig verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und in einer Kochflasche mit farblosem Schwefelammonium in geringem Ueberschusse versetzt. Man verkorkt die Flasche und lässt absitzen, was rasch erfolgen wird, da die Lösung verhältnissmässig reich an Salzen ist. Ist die Lösung schwach gelb gefärbt, so kann man sofort filtriren, was ohne Unterbrechung zu geschehen hat, um Oxydation des Schwefelnickels zu vermeiden. Man achtet darauf, dass das Filter stets angefüllt bleibe, und wäscht mit schwefelammoniumhaltendem Wasser aus, dem anfänglich etwas Chlorammonium zugesetzt wird. Zeigt die über dem Schwefelnickel stehende Lösung eine braune Farbe, so säuert man mit Essigsäure an und kocht, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist. Das Schwefelnickel wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, der Ueberschuss der letzteren abgeraucht, der Rückstand mit Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und Nickel mit dem Kobalt elektrolytisch gefällt (S. 600). Sollte die Bestimmung des Kobalts neben dem Nickel verlangt werden, so nimmt man dieselbe in der salpetersauren Lösung des galvanischen Niederschlages nach S. 602 vor.

2) *Schlacken.* Die Schlacken, welche beim Schmelzen auf Rohstein fallen, zeigen verschiedene Silicirungsstufen je nach dem Kieselsäuregehalte der das Erz begleitenden Bergart; die bei den Spur- und Concentrationsarbeiten auftretenden Schlacken sind Singulosilicate. Der Kupfergehalt der ersteren ist verschwindend gering, die Schlacken der späteren Arbeiten pflegen um so mehr Kupfer zu enthalten, je reicher das der Arbeit unterworfene und das zu erzielende Product ist.

Die Singuloschlacken sind durch Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte aufschliessbar. Beobachtet man einen schwarzen, pulverigen

Rückstand, der durch Säure nicht weiter angegriffen wird, so kann derselbe aus spinellartigen Verbindungen bestehen, welche in der Schlacke beim Erkalten sich ausgeschieden haben. Wird die Schlacke mit Soda aufgeschlossen, so werden auch diese Verbindungen in Säuren löslich.

Zur Analyse wird 1 g der auf das sorgfältigste gepulverten Schlacke mit der vierfachen Menge trockenen Natriumcarbonates im Platintiegel auf das Innigste gemengt und über der Lampe oder in einer glühenden Muffel geschmolzen. Sobald die Masse ruhig fliesst, ist die Aufschliessung beendet. Den erkalteten Tiegel bringt man in ein Becherglas und zersetzt die Schmelze durch allmäliges Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure, wobei man das Glas, um Verluste durch Aufbrausen zu vermeiden, bedeckt hält. Weil die Schlacken fast immer etwas Mangan enthalten, welches beim Schmelzen mit Natriumcarbonat in Mangansäure übergeht und dadurch Veranlassung zur Chlorentwickelung und zur Lösung von etwas Platin giebt, so setzt man dem Wasser etwas Alkohol hinzu, welcher die Mangansäure zerstört. Man erwärmt schliesslich den Inhalt des Becherglases und bringt ihn in eine tiefe Porcellan- oder Platinschale. Die am Tiegel haftenden Theile müssen sorgfältig herausgespült werden; finden sich dabei noch grössere Stücke, welche durch einen Ueberzug von Kieselgallerte vor dem Angriff der Säure geschützt wurden, so müssen diese durch Zusatz neuer Säure vollständig zersetzt werden. Der Schaleninhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft; durch Umrühren und Zerdrücken mit dem Glasstabe wird die Bildung von Klümpchen zu verhindern gesucht. Wenn die Masse zu einem staubig trockenen Pulver geworden ist, erhitzt man sie im Luftbade bei 110°, befeuchtet die erkaltete Masse gleichmässig mit Salzsäure und lässt kurze Zeit stehen. Darauf löst man mit Wasser, filtrirt und wäscht die Kieselsäure mit kochendem Wasser vollständig aus. Dieselbe wird noch feucht sammt dem Filter in einen Platintiegel gebracht, das Filter bei schwacher Flamme verkohlt und dann mit verstärktem Feuer verbrannt und der Tiegelinhalt geglüht. Dieses Verfahren macht die Kieselsäure weniger geneigt, zu verstäuben. Die Wägung muss sofort nach dem Erkalten geschehen, da die Kieselsäure sehr hygroskopisch ist; ihre Reinheit ist mit Flusssäure zu prüfen.

Enthält die Schlacke Blei, so wird das Filtrat von der Kieselsäure mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft. Da das ausgeschiedene Bleisulfat mit Baryum- und Calciumsulfat verunreinigt sein kann, so digerirt man es nach dem Auswaschen und Glühen mit einer Lösung von Ammoncarbonat, dem etwas Aetzammoniak beigegeben ist, einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und rührt häufig um. Dann filtrirt man ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und behandelt mit verdünnter Salpetersäure. Blei und Calcium, welche als Carbonate im Rückstande vorhanden sind, werden gelöst, während Baryumsulfat ungelöst hinterbleibt, auf ein Filter gebracht und nach dem Glühen gewogen wird.

Aus der salpetersauren Lösung fällt man das Blei mit Schwefelwasserstoff und aus dem Filtrat vom Bleisulfid den Kalk mit Ammoncarbonat.

Durch das Filtrat vom Bleisulfat leitet man Schwefelwasserstoff und bestimmt das gefällte Kupfer als Sulfür oder elektrolytisch. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium, welches frei von Ammoncarbonat sein muss, gefällt. Wenn der Niederschlag im verkorkten Kolben sich abgesetzt hat, wird rasch und bei möglichst abgehaltener Luft filtrirt und mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist, ausgewaschen. Die Schwefelmetalle werden vom Filter herab in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure gelöst und zur Oxydation des Eisens, sowie zur Lösung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt mit Salpetersäure erhitzt. Aus der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung fällt man Eisen und Thonerde gemeinschaftlich durch Natriumacetat nach S. 515, löst die geglühten und gewogenen Oxyde in starker Salzsäure (ein unlöslicher Rückstand wird aus Kieselerde bestehen) und bestimmt das Eisenoxyd durch Titration mit Zinnchlorür. — Aus der vom Eisenoxyd und der Thonerde abfiltrirten Lösung wird das Zink nach S. 516 gefällt.

Spurschlacken und Concentrationsschlacken pflegen Nickel und Kobalt in bestimmbaren Mengen zu enthalten. Man fällt dieselben gemeinschaftlich mit Mangan aus dem Filtrate vom Zinkniederschlage mit Ammoniak und Schwefelammonium, fügt sehr verdünnte Salzsäure hinzu, bis die Lösung schwach sauer ist, und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Mangan geht in Lösung, und wird aus derselben durch Schwefelammonium gefällt. Sollte die Farbe des Schwefelmangans nicht rein sein, so löst man es wieder in Salzsäure und wiederholt das Verfahren. Das Schwefelmangan wird schliesslich in Salzsäure gelöst, durch Kaliumcarbonat gefällt und nach dem Glühen als Oxydoxydul bestimmt. Kobalt und Nickel werden nach S. 516 behandelt. Die von Schwefeleisen etc. abfiltrirte, schwefelammoniumhaltige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt; darauf werden Kalk und Baryt (wenn dieser nicht zugleich mit dem Blei als Sulfat abgeschieden worden ist) durch Ammoncarbonat gefällt; zur vollständigen Abscheidung muss die Lösung eine Stunde lang in gelinder Wärme stehen. — Zur Trennung werden die beiden in Sulfate übergeführt, und wie oben angegeben, mit Ammoniumcarbonat digerirt. Aus dem Filtrate vom Baryum- und Calciumcarbonat fällt man das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat.

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes in den Schlacken geschieht nach der Methode Fresenius, S. 503.

3) *Schwarzkupfer* nennt man das unreine Kupfer, welches durch Reduction des gerösteten Concentrationssteines gebildet wird und erst durch einen Reinigungsprocess in Raffinadkupfer verwandelt werden soll. Das Schwarzkupfer enthält alle die Beimengungen, welche im Kupferstein anwesend sind und theilweise der Verschlackung entgehen.

Das bei derselben Arbeit aus gleicher Beschickung fallende Schwarzkupfer erscheint oft von sehr ungleicher Beschaffenheit, je nachdem die Probe von dem oberen oder von dem unteren Theile der im Herde angesammelten Masse genommen ist. Sehr häufig scheiden sich schon beim Concentriren der Kupfersteine Schwarzkupfermassen aus, welche dann besonders unrein und noch dadurch ausgezeichnet sind, dass sie weitaus den grössten Theil der im Steine vorhandenen Edelmetalle aufgesammelt enthalten. Bei der Analyse solcher Schwarzkupfer ist daher ganz besonders auf den Gehalt an Gold und Silber zu achten.

Man löst 5 bis 10 g des Schwarzkupfers in 35 bis 70 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2, verdünnt nach beendeter Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt absetzen. Der Rückstand enthält Antimonsäure, etwas Blei und Arsen, eventuell auch Kupferglimmer und geringe Mengen Gold. Man filtrirt die Lösung ab (extrahirt das Gold, wenn solches vorhanden sein sollte, mit Chlorwasser, aus welchem dasselbe mit Eisenvitriol abgeschieden wird) und digerirt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium. Aus der Lösung der Sulfosalze werden Antimon und Arsen durch Säure ausgefällt und nach S. 513 bestimmt. Das zurückbleibende Kupfer- und Bleisulfid löst man in Salpetersäure und fügt diese Lösung der Hauptlösung hinzu. Enthält das Schwarzkupfer Silber und ist dessen Menge durch eine Cupellationsprobe bekannt, so fällt man dasselbe durch eine abgemessene Menge sehr verdünnter Salzsäure aus (in silberreicheren Schwarzkupfern kann der Silbergehalt auf nassem Wege bestimmt werden). Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure in einigem Ueberschusse versetzt, eingedampft, bis Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, nach dem Verdünnen wird das Bleisulfat abfiltrirt. Um das Kupfer von den übrigen Metallen zu trennen, elektrolysirt man die Lösung, wie S. 522 bei der Untersuchung des raffinirten Kupfers beschrieben ist und fällt aus der entkupferten Lösung Antimon und Arsen mit Schwefelwasserstoff, aus dem Filtrate Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan nach den bei der Analyse der Schlacken beschriebenen Methoden. Mit dem Kupfer fällt auch das Wismuth und kann nach Auflösung des galvanisch abgeschiedenen Kupfers in Salpetersäure durch Ammoniak und Ammoncarbonat gefällt werden. Oder man neutralisirt nach Kuhn [1]) die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung mit Soda, versetzt mit einer gesättigten Lösung Schwefligsäure, erhitzt zum Sieden und fällt das Kupfer mit Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschusse als Rhodanür. Nach dem Erkalten bringt man Flüssigkeit und Niederschlag in eine Maassflasche von 500 ccm Inhalt, füllt bis zur Marke mit Wasser und mischt durch Umschütteln, nachdem man noch so viel Wasser zugegeben, wie dem Volumen des Niederschlages entspricht. (Da das specifische Gewicht des Kupferrhodanürs 3,16 beträgt, so nimmt der Niederschlag aus 10 g Kupfer = 19,16 g Kupferrhodanür

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 165.

den Raum von 6,06 ccm ein.) Bei dieser Methode hat also eine Bestimmung des Kupfergehaltes in einer besonders abgewogenen kleinen Portion der Fällung mit Rhodankalium vorauszugehen. Von dem Inhalte des 500 ccm-Kolbens werden 400 ccm durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt, auf ein geringeres Volumen eingedampft und so lange mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure erhitzt, bis sämmtliches Rhodan zerstört und die daraus hervorgegangene Blausäure verjagt ist. Die eingeengte Flüssigkeit wird mit Schwefligsäure gekocht, bis der Geruch nach derselben verschwunden ist, zur Fällung des Arsens wird in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. In dem Filtrate vom Schwefelarsen werden Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan nach den S. 515 ff. aufgeführten Methoden bestimmt.

Zur Ermittelung des Schwefels verbrennt man entweder das Kupfer im Chlorgase (s. unten S. 533) oder man löst es in einem Gemische von Kaliumchlorat und Salpetersäure. Hampe wendet auf 1 Thl. Kupfer 1 Thl. Kaliumchlorat und 6 Thle. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 an. Enthält das Kupfer Sulfür, so scheidet sich in der Mischung Schwefel ab, welcher sich allmälig löst, sofern man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steige, und etwas Salzsäure, eventuell auch noch etwas Chlorat hinzusetzt. Wenn der Schwefel gelöst ist und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht hat, verdünnt man stark und fällt mit Baryumchlorid. Der Niederschlag von Baryumsulfat muss nach dem Glühen mit Salzsäure und Wasser ausgekocht werden.

Kupferglimmer. Diese Verbindung beobachtet man öfters in Schwarzkupfern, welche aus Antimon und Nickel haltenden Erzen sich abscheiden. Sie bildet goldgelbe Blättchen, welche das Schwarzkupfer durchziehen und beim Auflösen des Metalles in kalter Salpetersäure zurückbleiben. Dieselben bestehen aus den Oxyden von Antimon, Kupfer und Nickel, bei welchen in einigen Fällen noch etwas Blei angetroffen wird. Zur Analyse reducirt man den Kupferglimmer in einer schwer schmelzbaren Kugelröhre durch Glühen in einem Strome trockenen und gereinigten Wasserstoffgases. Die dabei gebildeten Wasserdämpfe kann man in einer Chlorcalciumröhre auffangen und aus der Gewichtszunahme derselben den Sauerstoffgehalt berechnen. Die röthlich graue Legirung, welche nach der Reduction zurückbleibt, wird im Chlorstrome sehr vorsichtig erhitzt, wie bei der Analyse der Kupfersteine (S. 509) angegeben ist. Die Trennung der Chloride geschieht nach den bei der Analyse der Steine beschriebenen Methoden. Statt die mit Wasserstoff reducirte Legirung mit Chlor zu behandeln, kann man dieselbe auch mit Königswasser lösen. Durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat wird der Kupferglimmer ebenfalls aufgeschlossen; die Schmelze löst man in Wasser, welches mit Salzsäure versetzt ist.

Erzeugniss. Uebersicht. Die Eigenschaften des Kupfers und seine Verwendbarkeit zu Legirungen werden durch die Gegenwart

geringster Mengen anderer Elemente sehr bedeutend verändert. Es ist daher die Kenntniss der dem Kupfer beigemengten Körper von Wichtigkeit. Weil aber das Kupfer in hohem Grade fähig ist, die Oxyde verschiedener Elemente aufzulösen und weil es ferner für die Eigenschaften desselben nicht gleichgültig ist, ob es mit den metallischen Elementen oder mit den Oxyden derselben legirt ist, so ist auch die Kenntniss der Verbindungsform, in welcher die fremden Elemente im Kupfer enthalten sind, von Wichtigkeit. Die Methoden hierfür sind vorzugsweise von Hampe[1]) ausgebildet worden. Später haben auch Fresenius[2]), Kuhn[3]) und Andere Beiträge geliefert. Im Folgenden sind vorzugsweise Hampe's Methoden wiedergegeben, zum Theil mit den geringen von Dr. W. Stahl[4]) vorgeschlagenen Aenderungen.

Garkupfer. a) *Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Silber, Eisen, Nickel und Kobalt.* Man verwendet zur Analyse abgemeisselte blanke Stücke des Kupfers. Feilspäne sind weniger geeignet, theils weil sie Eisentheilchen enthalten, welche zwar mit dem Magnet entfernt werden können, theils weil sie mit Fett verunreinigt sind. Man wägt zwei Portionen von je 25 g ab und behandelt dieselben bei gelinder Wärme im Becherglase mit 180 ccm Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und 200 ccm Wasser, bis keine metallischen Theilchen mehr vorhanden sind, bringt den Inhalt des Becherglases, ohne zu filtriren, sammt dem Niederschlage in Porcellanschalen, versetzt mit je 25 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure, welche vorher etwas verdünnt worden war, und dampft anfänglich auf dem Wasserbade, nach Verjagung der Salpetersäure auf dem Sandbade ein, bis die freie Schwefelsäure völlig vertrieben ist. Man lässt erkalten, bedeckt mit Glasschalen und fügt vorsichtig, um Verstäuben zu vermeiden, 20 ccm Salpetersäure (specif. Gewicht 1,2) und dann 350 ccm Wasser in jede der Porcellanschalen. Zu der Lösung des Kupfersulfates setzt man soviel starkverdünnte Salzsäure, als erforderlich ist, um das Silber, dessen Gehalt vorher auf trockenem Wege ermittelt war, auszufällen, lässt absitzen und filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag, bestehend aus Bleisulfat, Antimonsäure, antimonsauren Salzen und Chlorsilber, auf kleine Filter. Zur Lösung der geringen Mengen Antimonsäure, welche fest an den Schalen haften, spült man dieselben mit heisser Salzsäure aus und fällt nach dem Verdünnen das Antimon mit Schwefelwasserstoff.

Die beiden Kupferlösungen, von welchen jede ein Volumen von etwa 400 ccm besitzt, werden elektrolysirt, um die Hauptmenge des Kupfers

---

[1]) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen. 21, 218 und 22, 93.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 229.

[3]) Ebenda 23, 165.

[4]) Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers. Clausthal, H. Uppenborn 1886.

vom Arsen und Antimon zu trennen. Man bedient sich dazu eines Stromes von fünf Meidinger'schen Elementen, welcher in der Stunde ungefähr 240 ccm Knallgas entwickelt, und die Fällung in etwa 72 Stunden vollendet. (Mit zwei kleinen Grove'schen Elementen dagegen gelingt es nach Pufahl, etwa 30 g Kupfer aus 600 ccm Lösung in einer geräumigen Platinschale in 12 Stunden fast völlig niederzuschlagen.) So lange das gefällte Kupfer seine rein rosenrothe Farbe bewahrt, ist der Niederschlag frei von Arsen und Antimon; erst beim Auftreten fahler Streifen auf dem Kupfer werden geringe, nicht wägbare Mengen von Antimon und Arsen abgeschieden. Bei sehr genauen Analysen unterbricht man den Strom, wenn die Lösung noch einen schwachen Stich ins Blaue besitzt, entfernt den Platinkegel aus der Lösung, spült die anhaftende Flüssigkeit ab, wäscht mit reinem absolutem Alkohol, trocknet rasch über einer erhitzten Fläche und wägt. Die Gewichtszunahme des Kegels ist nur durch Kupfer und etwa geringe Mengen Wismuth bewirkt. Die rückständige elektrolysirte Lösung wird mit den Waschwassern vom Platinkegel vereinigt und erst auf dem Wasserbade, dann bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure auf dem Sandbade eingedampft; der trockene Rückstand wird mit wenig Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, erwärmt und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag kann neben Kupfer die Sulfide von Wismuth, Arsen, Antimon und geringe Mengen Blei, Silber und Zinn enthalten. Man trennt den Niederschlag von der sauren, Eisen, Kobalt, Nickel enthaltenden Lösung (welche mit I bezeichnet sei), kocht den gut ausgewaschenen Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfid, verdünnt, lässt in gelinder Temperatur absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, welchem zuerst Kaliumsulfid, zuletzt Schwefelwasserstoff zugesetzt ist. Die Lösung der Sulfosalze sei mit II bezeichnet. Die in Kaliumsulfid ungelösten Schwefelmetalle werden mit mässig concentrirter Salpetersäure gelöst (III).

Bei der Elektrolyse scheidet sich auf der Anodenspirale meist eine geringe Menge Bleihyperoxyd ab. Um dieses abzulösen, taucht man die Spirale als Kathode in eine Mischung von 5 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure; als Anode dient ein Platindraht. Der entwickelte Wasserstoff reducirt das Hyperoxyd zuerst zu Oxyd, dann zu Metall. Die Reaction ist vollendet, wenn die Spirale die bleigraue Farbe angenommen hat. Man entfernt die Elektroden aus der Flüssigkeit, decantirt diese von kleinen Theilchen metallischen Bleies und Bleisulfates, welche von der Spirale sich abgelöst haben, und löst diese sowie das an der Spirale Haftende in heisser Salpetersäure. Die Lösung wird auf ein geringes Volumen eingedampft und zu III hinzugegeben.

Die bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure ungelöst gebliebenen Verbindungen, Zinnsäure, Antimonsäure, Antimoniate, Chlorsilber und Bleisulfat, werden nach dem Trocknen von den Filtern abgerieben, die Filter werden im Porcellantiegel, der durch ein Uhrglas

bedeckt ist, mit rauchender Salpetersäure bis zur völligen Verbrennung erwärmt. Nachdem der Tiegelinhalt zur Trockne verdampft ist, werden die vom Filter abgeriebenen Theile hinzugegeben, mit der dreifachen Menge einer Mischung von Natriumcarbonat und Schwefel innig gemengt und bei einer allmälig steigenden Temperatur geschmolzen, bis der überschüssige Schwefel verflüchtigt ist. Man behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, kocht auf, verdünnt mit Wasser und filtrirt nach dem Klären die Lösung der Sulfosalze ab. Das Filtrat wird mit der Lösung II vereinigt.

Die ungelösten Schwefelmetalle werden in reiner rauchender Salpetersäure gelöst, eingedampft und mit Salpetersäure haltendem Wasser aufgenommen. Wenn das Kupfer Kupferglimmer enthält, so befindet sich in dieser Lösung auch Nickel. Man fällt darum nochmals mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und vereinigt das Filtrat mit der Lösung I, die salpetersaure Lösung des Niederschlages aber mit Lösung III.

Lösung I. Zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt wird die Lösung, stark eingeengt, mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Die genannten Metalle werden mit der erforderlichen Menge von Schwefelammonium bei mässiger Wärme als Sulfüre niedergeschlagen und als solche nach der Filtration und dem Auswaschen mit schwefelammonhaltigem Wasser mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure ($1\,HCl : 10\,H_2O$) behandelt. Nickel und Kobalt bleiben zum grössten Theile ungelöst, während Eisensulfür mit geringen Mengen der beiden anderen Metalle in Lösung geht. Man wiederholt die Fällung der gelösten Körper mit Schwefelammonium und die Behandlung derselben mit der schwefelwasserstoffhaltigen Salzsäure, bis in der Lösung kein schwarzer Rückstand mehr zu bemerken ist. Die eisenhaltige Lösung wird oxydirt, zur Trockne verdampft, um Kieselsäure abzuscheiden, aus der filtrirten Lösung wird das Eisen als Oxydhydrat abgeschieden. Kobalt- und Nickelsulfür werden mit dem Filter im Porcellantiegel bis zur vollständigen Verbrennung der ersteren geglüht, in Königswasser gelöst, die Lösung wird mit Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak elektrolysirt. Trennung von Kobalt und Nickel siehe S. 602.

Lösung II. Zur Lösung der Sulfosalze wird verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction gegeben und das Absetzen der Sulfide durch gelindes Erwärmen unterstützt. Man filtrirt den Niederschlag, wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus, dem wenig Schwefelwasserstoff beigegeben ist, trocknet bei 100° und entfernt den freien Schwefel durch Schwefelkohlenstoff. Ist das Kupfer frei von Zinn, so löst man den Rückstand auf dem Filter in Kaliumhydroxyd und trennt Antimon und Arsen nach dem oben (S. 513) beschriebenen Verfahren. — Zinn ist ein seltener Bestandtheil der Kupfersorten; ist es zugegen, so rührt dies von zinnhaltigem Altkupfer her. Um dasselbe vom Arsen und

Antimon zu scheiden, benutzt Stahl das Verfahren von Clarke[1]). Zu der Lösung der Sulfosalze (II) wird Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und dann Oxalsäure in grossem Ueberschuss gegeben; man kocht und leitet in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, um gelöstes Antimon und Arsen zu fällen. Der grösste Theil des Zinns ist in Lösung, während Antimon, Arsen und Antheile des Zinns als Schwefelverbindungen im Niederschlage bleiben. Man filtrirt und wiederholt nach jedesmaligem Lösen des Niederschlages in Schwefelkalium die beschriebene Operation so oft, bis das zuletzt erhaltene Filtrat zinnfrei ist, was meistens schon nach einmaliger Wiederholung des Verfahrens eintritt. Die Sulfide des Antimons und Arsens behandelt man wie oben angegeben. Die zinnhaltigen Filtrate werden vereinigt, auf ein kleines Volumen verdampft und mit Ammoniak und überschüssigem gelbem Schwefelammon längere Zeit gekocht; durch verdünnte Essigsäure scheidet man Zinnsulfid ab. Zur Reinigung löst man dasselbe nochmals in Schwefelammonium und wiederholt die Fällung mit verdünnter Schwefelsäure. Das getrocknete Sulfid reibt man vom Filter, verascht es in einem gewogenen Porcellantiegel, giebt das Schwefelzinn zur Asche und dampft mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 im Wasserbade zur Trockne. Dann glüht man und wägt das erhaltene Zinnoxyd.

Lösung III. Dieselbe wird anfangs auf dem Wasserbade, dann bei höherer Temperatur eingedampft, bis die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils abgeraucht ist. Darauf wird vorsichtig, und der Menge des aufzunehmenden Rückstandes entsprechend, mit Wasser verdünnt, aufgekocht und das Bleisulfat nach dem Erkalten abfiltrirt. Ist das Kupfer wismuthfrei, so wird aus dem Filtrate das Silber mit Salzsäure in der Wärme gefällt und auf einem kleinen Filter gesammelt. Da die Menge des Chlorsilbers in der Regel so gering sein wird, dass es nach dem Trocknen vom Filter nicht abgenommen werden kann, so verkohlt man das Filter mit Niederschlag bei möglichst niedriger Temperatur im gewogenen Rose'schen Tiegel, äschert vorsichtig ein und verwandelt das Chlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft, mit 2 bis 3 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 aufgenommen, auf 200 ccm verdünnt und das Kupfer elektrolytisch gefällt. — Ist das Kupfer wismuthhaltig, so muss zunächst der oben erhaltene Niederschlag von Bleisulfat wegen eines möglichen Gehaltes an basischen Wismuthsalzen nach der Filtration mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden. Die Lösung wird wieder mit Schwefelsäure eingedampft, nach Verdünnung mit Wasser filtrirt und die Menge des Bleisulfates bestimmt. Das Filtrat wird mit dem von der Hauptmenge des Bleisulfates vereinigt zur Verjagung der Säure eingedampft, mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Wismuth durch Cyankalium in der Wärme als Oxyd gefällt. Dasselbe kann durch Thon-

[1]) Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl., I., 637.

erde und Kieselerde, die aus den benutzten Gefässen aufgenommen worden sind, verunreinigt sein. Man löst darum den Niederschlag in Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und führt das Sulfid wieder in Nitrat über, welches durch Eindampfen im gewogenen Porcellantiegel und durch starkes Glühen des Rückstandes in Oxyd verwandelt wird. Bei grösseren Mengen Wismuth könnte das geglühte Wismuthoxyd Wismuthsulfat enthalten. In diesem Falle wird das Nitrat mit Ammoniumcarbonat niedergeschlagen, filtrirt und getrocknet. Den Niederschlag reibt man vom Filter ab, löst die noch anhaftenden Theilchen mit Salpetersäure, dampft die Lösung im gewogenen Porcellantiegel zur Trockne, fügt das Abgeriebene dem Rückstande hinzu, glüht und wägt das Oxyd. — Aus der vom Wismuthoxyd abfiltrirten Lösung des Silbers und Kupfers in Cyankalium fällt man durch vorsichtiges Zutröpfeln von Salpetersäure in geringem Ueberschusse das Silber als Cyansilber, erwärmt gelinde, sammelt dasselbe auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Wasser aus und trocknet bei 100°. Das Filtrat wird zur Zerstörung der Cyanverbindungen mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und das Kupfer elektrolytisch gefällt.

Das Wismuth, welches in der Lösung III bestimmt worden ist, stellt diejenige Menge dar, welche beim Auflösen des Kupfers mit Salpetersäure in Verbindung mit Antimonsäure ungelöst zurückgeblieben ist. Derjenige Theil, welcher gelöst worden war, ist zugleich mit dem Kupfer durch den galvanischen Strom gefällt worden. Zur Bestimmung dieses Antheiles muss das ausgeschiedene Kupfer in Salpetersäure gelöst (10 g Kupfer erheischen etwa 70 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2) und die Lösung in einem grossen Kolben mit viel überschüssiger Salzsäure bis zur Verjagung sämmtlicher Salpetersäure eingekocht werden. Darauf wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis die freie Salzsäure weggeraucht ist und der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat. Wird nun kochendes Wasser in grosser Menge zugegossen, so scheidet sich sämmtliches Wismuth als basisches Chlorwismuth aus. Dieser Niederschlag ist noch mit erheblichen Mengen von basischem Kupferchlorid gemengt. Man filtrirt nach etwa 24 Stunden, löst nochmals mit Salzsäure und wiederholt das Eindampfen und Ausfällen mit heissem Wasser. Die basischen Salze werden dann in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Ammoncarbonat in geringem Ueberschusse versetzt, längere Zeit bis nahe zum Kochen erhitzt und der filtrirte Niederschlag auf die oben beschriebene Weise in Oxyd verwandelt.

b) *Gesammtsauerstoff.* Die Bestimmung des Sauerstoffs, welcher im Kupfer theils als Kupferoxydul, theils in Verbindung mit den verunreinigenden Metallen enthalten ist, gelingt durch Glühen des Kupfers in einem Strome reinen Wasserstoffgases unter genauer Beachtung der von Hampe gegebenen Vorschriften.

Das völlig blanke Kupfer wird mit einer nicht zu groben englischen Feile in Späne verwandelt, diese werden durch ein Haarsieb von gröberen Kupferstücken getrennt. Nachdem man mit dem Magnete die Eisentheilchen ausgezogen, wird die Kupferfeile durch Kochen mit verdünnter Kalilauge von dem anhaftenden Fette befreit (eine unerlässliche Operation), auf das Sorgfältigste ausgewaschen und rasch getrocknet. Die Reduction geschieht in einer an beiden Seiten ausgezogenen Kugelröhre aus böhmischem Glase. Letztere wird mit einem Trockenapparate verbunden, durch welchen man mittelst eines Gasometers Luft leitet. Man erhitzt die Röhre, während sie der Luftstrom durchstreicht, lässt sie erkalten und verschliesst sofort beide Enden mit Kautschukröhren, in welchen Glasstäbchen stecken. Nachdem die Röhre gewogen ist, wird das präparirte Kupfer (30 bis 50 g) in die Kugel derselben geschüttet, wieder gewogen und dann trockenes luftfreies Kohlendioxyd hindurchgeleitet. Den continuirlich wirkenden, mit Marmor und Salzsäure beschickten Kohlensäureapparat hat man mindestens zwei Stunden vorher in Thätigkeit gesetzt, damit vor dem Gebrauche alle Luft aus dem Trockenapparate verdrängt ist [1]). Der Trockenapparat besteht aus einer Waschflasche mit gelöstem Mononatriumcarbonat, einer Röhre mit Stücken dieses Salzes, einem Glase mit Höllensteinlösung, einem solchen mit concentrirter Schwefelsäure und einer Röhre mit porösem Chlorcalcium. Nachdem das Kohlendioxyd etwa fünf Minuten lang die mit Kupfer gefüllte Röhre durchströmt hat, erhitzt man mässig, wobei jede Spur Feuchtigkeit fortgeht, aber keine brenzlichen Producte auftreten dürfen. Bei zu starkem Erhitzen zeigt sich bei Anwesenheit von Arseniten ein Anflug von Arsenigsäure in der Kugel oder in der Röhre hinter derselben. Nachdem man im Kohlendioxydstrome hat erkalten lassen, verdrängt man das rückständige Gas durch trockene Luft, verschliesst und wägt die Röhre abermals. Der Gewichtsverlust wird nur wenige Milligramme betragen. Zur Entwickelung und Reinigung des Wasserstoffgases dient ein continuirlich wirkender Entwickelungsapparat, welcher mit möglichst reinem Zink und verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure beschickt ist, und die Entwickelung eines mehrere Stunden andauernden genau regulirbaren Gasstromes erlaubt. Aus demselben tritt das Gas zuerst durch drei Waschflaschen, deren erste mit alkalischer Bleilösung, deren zweite mit Höllensteinlösung, deren dritte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Aus dieser wird es durch zwei U-Röhren, von denen die eine poröses Chlorcalcium, die andere Stücken von Aetzkali enthält, geführt, und gelangt sodann in eine kurze Verbrennungsröhre, welche eine Platinspirale enthält und mit einem Chlorcalciumrohre verbunden ist. Während des Versuches wird die Röhre mit der Platinspirale

[1]) Um auch die im Marmor eingeschlossene Luft zu entfernen, bringt man denselben nach Bernthsen in eine dickwandige Flasche, bedeckt ihn mit Wasser und pumpt das Gefäss mit einer Luftpumpe leer.

erhitzt, um den Sauerstoff der beigemengten atmosphärischen Luft zu Wasser zu verbrennen, welches von der Chlorcalciumröhre zurückgehalten wird. Ehe man das Wasserstoffgas auf das Kupfer einwirken lässt, muss die Entwickelung etwa zwei Stunden im Gange gewesen sein, um die Luft aus allen Theilen des Apparates zu verdrängen. Nun lässt man einen langsamen Strom des reinen Wasserstoffs über das Kupfer streichen und erhitzt anfangs gelinde, allmälig aber bis zum Glühen des gesammten Kupfers und erhält diese Temperatur etwa 15 Minuten. Während des Erhitzens bildet sich Wasser, und bei unreinen Kupfern im oberen Theile der Kugelröhre sowie dicht hinter derselben ein schwarzes Sublimat von Arsen, Antimon und Blei. Das Röhrenende muss lang und der Wasserstoffstrom langsam sein, damit keine Möglichkeit gegeben ist, dass Theile des Sublimats die Röhre verlassen. Handelskupfer pflegt bei dieser Behandlung stets Schwefelwasserstoff abzugeben, welcher theils aus Halbschwefelkupfer, theils durch Reduction eingeschlossener Schwefligsäure entsteht. Zur Absorption desselben verbindet man die Reductionsröhre mit mehreren Fläschchen, welche entweder alkalische Bleilösung, oder in Salzsäure gelöstes Brom enthalten, und bestimmt den Schwefel nach bekannten Methoden. Ist das Kupfer im Wasserstoffstrome vollständig erkaltet und ist dieses Gas durch trockene Luft ersetzt, so wird die Röhre verschlossen und gewogen. Der Gewichtsverlust, verringert um die Menge des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff, stellt die Menge des Sauerstoffs dar.

Eine Prüfung der Reaction des gebildeten Wassers sollte nicht unterlassen werden, da — wenn auch äusserst selten — chlorhaltiges Kupfer beobachtet worden ist.

c) *Bestimmung der Verbindungsformen der Beimengungen.* Die Anwesenheit von Kupferoxydul im Werkkupfer ist seit verhältnissmässig langer Zeit bekannt, und bereits Karsten suchte die Menge desselben quantitativ zu bestimmen. Dass beim Auflösen des Kupfers durch Salpetersäure zurückbleibende Oxyde wenigstens zum Theil schon im Kupfer vorhanden sein können und nicht erst bei der Lösung gebildet werden, darauf wurde von Fleitmann auf Grund einer Untersuchung Reischauer's aufmerksam gemacht; endlich hat Genth die Anwesenheit von Nickeloxyd im Riechelsdorfer Kupfer dargethan. Von den Sauerstoffverbindungen, welche im Kupfer angenommen werden können, sind nur Nickeloxyd und die Antimoniate des Bleies und Wismuths in Salpetersäure unlöslich. Blei, Wismuth und Arsen werden in Form von Metallen und als Oxyde, sowie als Arseniate von Salpetersäure gelöst, ebenso Eisenoxyd und seine Verbindungen mit Kupferoxydul und Arsensäure. Antimon geht, wenn es als Antimonkupfer vorhanden ist, und nicht mehr als ungefähr 0,1 Proc. beträgt, mit dem Kupfer in salpetersaure Lösung über; grössere Antimonmengen geben Veranlassung zur Ausscheidung von Antimonsäurehydrat. Letzteres lässt sich von den etwa

gleichzeitig im Kupfer vorhandenen und ungelöst bleibenden Antimoniaten durch Erwärmen mit einem Gemische von mässig starker Salzsäure und Weinsäure ziemlich vollständig trennen. Nur wenn zersetzbare Antimoniate im Kupfer vorkommen, sind Zweifel über die Verbindungsform des nicht im Rückstande verbliebenen Antimons möglich, da die ausgeschiedene Antimonsäure durch Salzsäure ebenfalls gelöst wird. Diese Zweifel werden gehoben, sobald man die Verbindungsformen der übrigen Metalle, die Menge des Kupferoxyduls und des Sauerstoffs kennt. Die Methoden, welche über die Constitution der Werkkupfer Aufschluss geben, sind gleichfalls von Hampe in seiner erschöpfenden Arbeit festgestellt und in seiner mehrfach citirten Abhandlung mitgetheilt worden. Dieselben scheiden sich in drei Hauptoperationen: 1) Untersuchung des in Salpetersäure Unlöslichen. 2) Untersuchung des Rückstandes, welchen die Behandlung des Kupfers mit neutralem Silbernitrat hinterlässt, und 3) Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.

1) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand. Hampe löst etwa 300 g blank gefeilte Stücke des Kupfers in einem etwa 10 Liter fassenden Kolben mit $2^1/_4$ Liter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 4 Liter Wasser auf einer mässig heissen Stelle des Sandbades. Wenn kein Kupfermetall mehr sichtbar ist, giesst man die völlig geklärte Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, spült die Niederschläge ohne Verlust in ein Becherglas und wäscht dieselben durch vorsichtiges Decantiren aus. Um jeden Verlust zu verhüten, giebt man sämmtliche Flüssigkeiten durch ein kleines Filter. Die Rückstände werden wiederholt mit Salpetersäure ausgekocht, wodurch noch etwas Kupfer in Lösung geht; darauf wird mittelst Chlorwasser das Gold ausgezogen und das beigemengte Chlorsilber — welches während des längeren Verweilens auf dem Sandbade durch Salzsäuredämpfe entstanden sein kann — durch Ammoniak entfernt. Zur Beseitigung von Antimonsäurehydrat werden die Rückstände so lange mit heisser, ziemlich starker Salzsäure, in welcher Weinsäure gelöst ist, behandelt, bis die Filtrate keine nennenswerthe Reaction mit Schwefelwasserstoff mehr zeigen.

Die solcherweise erschöpften Rückstände werden auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser völlig ausgewaschen und bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet. Dann wird zur Analyse die Hauptmenge in einen Porcellantiegel geschüttet, und das Filter mit jeder erdenklichen Vorsicht zurückgewogen. Das Pulver wird im Tiegel mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von Natriumcarbonat und Schwefel gemischt und geschmolzen; die Schmelze zieht man mit Wasser aus, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Der Niederschlag, welcher neben Schwefel nur Schwefelantimon enthält, kann auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und nach Extraction mit Schwefelkohlenstoff nach Fresenius als Antimontrisulfid bestimmt werden, falls man nicht vorzieht, denselben in Kalilauge zu lösen, mit Chlor zu behandeln und nach Bunsen als Pentasulfid zu fällen und zu wägen (S. 513). Der in

Wasser unlösliche Theil der Schmelze wird in Salpetersäure gelöst, zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit etwas Salpetersäure aufgenommen und filtrirt. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure fast zur Trockne gedampft und mit einer grossen Menge Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene basische Chlorwismuth löst man in Salpetersäure und fällt es mit Ammoncarbonat. Die Bestimmung des Bleies und Kupfers, sowie der im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage befindlichen Metalle geschieht nach bereits beschriebenen Methoden. Nach den von Hampe ausgeführten Analysen besteht der in Salpetersäure unlösliche Rückstand zum grössten Theile, etwa zu 75 Proc., aus Wismuthantimoniat, $BiSb_3O_9$, der Rest aus Antimoniaten der übrigen Metalle. Den Beweis, dass diese Salze als solche im Kupfer fertig gebildet vorhanden waren, lieferte Hampe dadurch, dass er von jedem der untersuchten Kupfer einen Theil im gereinigten Wasserstoffstrome schmolz und hierauf mit Salpetersäure behandelte. Die Kupfer lösten sich bis auf eine Spur Gold vollkommen, und ergaben darauf bei der Analyse denselben Gehalt an Antimon, Wismuth u. s. w. wie die unreducirten Kupfer.

2) Rückstand, welcher beim Behandeln des Werkkupfers mit einer Lösung von neutralem Silbernitrat hinterbleibt. Um zu entscheiden, ob Arsen, Blei und Eisen, deren Oxyde von Salpetersäure angegriffen werden, in regulinischer Form oder als Oxyde im Kupfer vorhanden sind, lässt man auf das Kupfer eine völlig neutrale Lösung von Silbernitrat einwirken. Sind diese Metalle regulinisch im Kupfer enthalten, so werden sie gegen Silber ausgetauscht, während sie als Oxyde dem ausgeschiedenen Silber beigemengt bleiben. Antimon und Wismuth werden aber stets beim Silber gefunden, auch wenn sie dem Kupfer regulinisch beigesellt waren, denn in diesem Falle werden die enstehenden Nitrate derselben durch Wasser gefällt.

Zur Darstellung des neutralen Silbernitrats wird chemisch reines Silber (dessen Darstellung unten bei der Silberprobe beschrieben wird, S. 566) in mässig starker Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, das Salz bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die Lösung der Krystalle wird im Dunkeln aufbewahrt, nachdem man ihren Gehalt ermittelt hat.

Damit die Zersetzung in nichts weiterem als einem glatten Umtausch des Kupfers und der begleitenden Metalle gegen das Silber des Silbernitrats bestehe, muss die Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung vor sich geht, so verdünnt sein, dass mindestens 100 ccm Wasser auf 1 g Kupfer kommen. Ist die Lösung concentrirter, so entwickelt sich Stickoxydgas unter Bildung von Kupferoxydul, welches sich später mit überschüssiger Silberlösung umsetzt. Aus gleicher Ursache muss jede Erwärmung vermieden werden. Das Kupfer verwendet man in der Form dünn gewalzter

Bleche und schüttet das abgewogene Probegut (8 bis 10 g) in das 100- bis 150fache Gewicht destillirten Wassers, in welchem etwas mehr Silbernitrat gelöst ist, als die vollständige Umsetzung des Kupfers erfordert, rührt häufig gut um, bis Kupferpartikelchen nicht mehr sichtbar sind, und lässt 24 Stunden stehen. Hierauf wird filtrirt und der Rückstand auf das Vollständigste ausgewaschen, wobei ein Bunsen'scher Filtrirapparat grosse Vortheile bietet. Der getrocknete Rückstand wird sammt der Asche des Filters in Salpetersäure gelöst, ein unlösliches Pulver — welches dem Rückstande entspricht, der beim Lösen des Kupfers in Salpetersäure zurückbleibt — wird abfiltrirt und aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure in möglichst geringem Ueberschusse gefällt. Das Chlorsilber wird durch Decantiren ausgewaschen und filtrirt, das Filtrat mit den Waschwassern eingekocht und, nachdem der grösste Theil der Säuren abgedunstet, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. In dem Niederschlage werden Arsen, Antimon, Blei, Wismuth und Kupfer (welches aus dem Kupferoxydul des Werkkupfers stammt) nach den beschriebenen Methoden bestimmt, wobei zu beachten ist, dass der Niederschlag stets noch geringe Mengen Schwefelsilber enthält. Im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage bestimmt man das Eisen, welches oxydirt im Kupfer vorhanden war.

3) Bestimmung des als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs. Kupferoxydul wirkt auf die Lösung von neutralem Silbernitrat wie ein mechanisches Gemenge gleicher Atome Kupfer und Kupferoxyd, d. h. das metallische Kupfer fällt ein gleiches Aequivalent Silber und das Kupferoxyd bildet ein unlösliches basisches Nitrat. Nach den Untersuchungen von Hampe hatte dieses basische Kupfernitrat jederzeit dieselbe Zusammensetzung, wenn die Silberlösung kalt und in der oben beschriebenen Verdünnung angewendet worden war, und zwar bildet es sich nach der Gleichung:

$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + x\,H_2O = 2\begin{Bmatrix} Cu_2 \\ NO_2 \\ H_3 \end{Bmatrix} O_4 + 2\,Cu(NO_3)_2 + 6\,Ag + (x-3)\,H_2O.$$

Reines, sauerstofffreies Kupfer giebt mit verdünnter Höllensteinlösung einen Silberniederschlag, der nur geringe Spuren von Kupfer enthält, welche für die Zwecke der Kupferoxydulbestimmung vernachlässigt werden können. Nach Maassgabe der obigen Umsetzungsgleichung ist also die Menge Kupfer, welche bei Behandlung des Raffinades mit verdünnter kalter Silbernitratlösung dem Silberniederschlage beigemengt bleibt und aus der Lösung desselben bestimmt wird, das Maass für die im Kupfer vorhandene Menge Kupferoxydul. Multiplicirt man die im Silberniederschlage gefundene Kupfermenge mit 1,5, so ergiebt sich die Menge Kupfer, welche als Oxydul anwesend war; multiplicirt man mit 1,6895, so erhält man die Menge dieses Kupferoxyduls; multiplicirt man mit 0,1895, so erhält man die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs.

Aus den nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Resultaten ergiebt sich die Constitution des Werkkupfers auf folgende Weise:

1. Ist die Gesammtmenge des Kupfers aus der salpetersauren Lösung ermittelt worden; dieselbe begreift das in regulinischer Form und das als Oxydul vorhandene Kupfer in sich;
2. wurde die Gesammtmenge der dem Kupfer beigemengten Metalle und
3. die Gesammtmenge des Sauerstoffs im Kupfer ermittelt.
4. Durch Analyse des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes erfährt man die Mengen von Wismuthoxyd und Bleioxyd, welche an Antimonsäure gebunden im Kupfer vorkommen, sowie die Menge des Nickeloxydes. Die in diesen Verbindungen vorkommenden Metalle werden von der Gesammtmenge der entsprechenden Beimengungen abgezogen.
5. Durch Analyse des Rückstandes, welcher bei Behandlung des Kupfers mit neutralem Silbernitrat zurückbleibt, aber durch Salpetersäure gelöst werden kann, erfährt man die Menge des als Arsensäure im Kupfer anwesenden Arsens und der mit demselben verbundenen Metalloxyde, und
6. die Menge des bei derselben Reaction aus dem Kupferoxydul entstehenden basischen Kupfernitrats, aus welchen die Menge des im Kupfer anwesenden Kupferoxyduls berechnet werden kann.

   Die in diesen Verbindungen enthaltenen Metalle werden mit ihrem Betrage ebenfalls von dem Gesammtgehalt des Kupfers an diesen Metallen abgezogen.

d) *Mangan.* Mangan wird durch das Auftreten von Uebermangansäure an der Anode erkannt. Grössere Mengen desselben wirken nach Stahl störend bei der Elektrolyse, weil das an der Anode ausgeschiedene Hyperoxyd den Leitungswiderstand erhöht und in der Lösung suspendirte Flocken derselben Verbindung das abgeschiedene Kupfer mechanisch verunreinigen. Es empfiehlt sich deshalb, das Mangan vor der elektrolytischen Fällung des Kupfers aus der salpetersauren Lösung nach der Reymond-Hampe'schen Methode durch Kaliumchlorat als Hyperoxyd auszuscheiden. Zu dem Ende wird die Kupferlösung von einem etwaigen Rückstande abfiltrirt, eingeengt, und die heisse concentrirte Lösung nach und nach mit Kaliumchlorat versetzt, bis keine grünen Dämpfe mehr entweichen. Nach genügendem Kochen wird, ohne zu verdünnen, von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirt und dieses mit heissem Wasser ausgewaschen. Man bringt dasselbe in ein Ventilkölbchen, löst es mit überschüssigem, freie Schwefelsäure haltigem Ammoniumferrosulfat von bekanntem Titer und bestimmt schliesslich den Ueberschuss des Ferrosulfats mit Kaliumpermanganat. Der verbrauchte Theil des Ammoniumferrosulfats diente zur Reduction des Mangansuperoxyds und bildet die Grundlage zur Berechnung des Mangangehaltes.

Bei der Bildung des Manganhyperoxyds finden folgende Reactionen statt: 1) $KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3$; 2) $2\,HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = 2\,HNO_3 + MnO_2 + 2\,ClO_2$; 3) $2\,ClO_2 + 4\,Mn(NO_3)_2 + 4\,H_2O = 4\,MnO_2 + 8\,HNO_3 + Cl_2$. (In verdünnten Lösungen wird Mangannitrat durch Chlorsäure zu Uebermangansäure oxydirt und Chlor in Freiheit gesetzt.) Das Manganhyperoxyd reagirt auf Ammoniumferrosulfat nach der Gleichung: $MnO_2 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2\,H_2O$; die Wirkung des Chamäleons auf den Rest des Ferrosulfates stellt folgende Gleichung dar: $10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$.

Das Filtrat vom Manganhyperoxyd wird mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und elektrolysirt. Eine geringe Menge Kupfer, welche mit dem Hyperoxyd ausgefällt sein könnte, wird nach der Filtration des Ferrosulfats aus der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die salpetersaure Lösung des Schwefelkupfers der zu elektrolysirenden Hauptmenge zugegeben.

e) *Silber.* Die Bestimmung kleiner Mengen Silber im Kupfer geschieht am sichersten auf trockenem Wege; doch gelingt es auch, das im Kupfer enthaltene Silber auf nassem Wege genau zu ermitteln, wenn man eine grössere Quantität (etwa 200 g) einwägt und mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Salpetersäure behandelt. Es bleibt dann, wenn man die Lösung längere Zeit über dem ungelösten Kupfer stehen lässt, die gesammte Silbermenge der Probe bei dem ungelösten Kupferreste. Nach Entfernung der Lösung wird der ausgewaschene Rückstand mit Salpetersäure völlig aufgelöst und das Silber mit Chlorwasserstoff gefällt.

f) *Arsen.* Der Arsengehalt kann sehr rasch ermittelt werden, wenn man sich des Verfahrens von E. Fischer[1]) in der von John Clark angegebenen Modification bedient. 5 bis 10 g Kupfergranalien oder Drehspäne werden mit einer stark salzsauren Lösung von Eisenchlorid oder Kupferchlorid, welche etwa 15 bis 20 g Eisen oder Kupfer (frei von Arsen) enthält, unter gelindem Erwärmen in einem Kölbchen gelöst, welches mit einem Kühlapparate, am besten einer Glasschlange, verbunden und mit einer Trichterröhre versehen ist, deren eng ausgezogenes Ende in die Flüssigkeit eintaucht. Die durch den Kühlapparat streichenden Dämpfe werden in Wasser aufgefangen. Sobald alles Kupfer gelöst ist, was die Zeit von etwa einer Stunde erfordert, giesst man durch den Trichter ungefähr 30 ccm starker Salzsäure ein und setzt die Destillation noch eine halbe Stunde lang fort. Nun wechselt man die Vorlage, giebt eine neue Portion Salzsäure hinzu, destillirt wiederum und prüft das Destillat auf Arsenik. Die vereinigten Destillate werden mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Arsensulfür wird auf einem kleinen gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 1778.

g) *Schwefel.* Der Schwefel ist im Kupfer als Schwefligsäure oder als Kupfersulfür vorhanden; aus beiden Verbindungsformen wird derselbe durch Glühen des Kupfers im Wasserstoffstrome in Schwefelwasserstoff übergeführt. Um seine Menge zu ermitteln, erhitzt man das Kupfer in trockenem Chlorgase. 20 bis 50 g Kupfer in Stücken werden in eine böhmische Glasröhre gebracht, welche am vorderen Ende erst aufwärts, dann knieförmig abwärts gebogen und in eine Vorlage (U-förmige Röhre oder Volhard-Fresenius'sche Flasche) eingepasst ist. Letztere ist mit Chlorwasser beschickt. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man das Kupfer sehr gelinde. Die lebhafte Einwirkung des Chlors bringt das Metall ins Glühen; geschmolzenes Kupferchlorür fliesst nach dem knieförmig gebogenen Ende des Rohres, welches man vortheilhaft schwach gegen die Vorlage geneigt hat, ab. Gegen Ende der Verbrennung erwärmt man wieder, mässigt den Gasstrom, spült den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure, nachdem man das Chlorgas durch Kochen ausgetrieben, mittelst Baryumchlorid.

In Mansfeld werden (nach Kerl, 2. Aufl., S. 240) zur Bestimmung des Schwefels 50 g Kupfer in 400 bis 500 ccm Salpetersäure gelöst; die Lösung wird verdünnt, das Silber mit Chlorwasserstoff gefällt und filtrirt. Aus dem Filtrate wird die Salpetersäure durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure ausgetrieben, der Abdampfrückstand mit Wasser aufgenommen, auf zwei Liter verdünnt und daraus mit Baryumchlorid die Schwefelsäure gefällt. (Bei dieser Probe muss ein Gehalt an Schwefelsäure, welcher in der Salzsäure oder Salpetersäure etwa vorhanden ist, in circa zwei Litern vorher quantitativ bestimmt werden.)

h) *Selen und Tellur.* Nach Egleston ist in einem Kupfer, welches aus Coloradoerzen dargestellt war, 0,08 Proc. Tellur gefunden worden. Das Kupfer war dicht und in der Kälte hämmerbar, wurde aber beim Walzen bald rissig. Selen und Tellur werden aus der salpetersauren Lösung des Kupfers durch Schwefligsäure gefällt. Auch die durch Elektrolyse entkupferte Lösung kann zur Bestimmung der beiden Elemente verwendet werden, da dieselben wie Antimon und Arsen erst nach Fällung des Kupfers niedergeschlagen werden.

i) *Phosphor.* Die Bestimmung des Phosphors wird nach W. Stahl in einer besonderen Probe von etwa 20 g vorgenommen. Man löst das Kupfer in Salpetersäure, sättigt die Lösung mit Ammoniumnitrat und fällt die Phosphorsäure mit einer 5procentigen, freie Salpetersäure enthaltenden Lösung von Ammoniummolybdat; nach 4 bis 6 Stunden wird abfiltrirt. Zum Auswaschen des Niederschlages dient eine Lösung, welche in 100 Theilen 15 Theile Ammoniumnitrat, sowie etwas Molybdänsäure und freie Salpetersäure enthält. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filter mit Ammoniak gelöst, die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und gekocht. Die Sulfosalze zersetzt man durch Eingiessen in Salzsäure. Hierdurch werden die Sulfide des Molybdäns und

Arsens abgeschieden und wird die gleichzeitige Fällung von Arsensäure mit der Phosphorsäure vermieden. Enthält das Kupfer Zinn, so kann der beim Lösen verbliebene Rückstand neben Zinnsäure auch Phosphorsäure enthalten. Ehe man daher das Filtrat von den gefällten Sulfiden weiter verarbeitet, schmilzt man den Rückstand mit überschüssigem Natriumhydroxyd in einem Silbertiegel, laugt die Schmelze mit Wasser aus, sättigt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, kocht und fällt die Sulfide mit verdünnter Salzsäure. Das Filtrat von den letzteren vereinigt man mit dem Filtrate vom Arsen- und Molybdänsulfid, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, um vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, filtrirt, versetzt mit Ammonium-Magnesiumchlorid, dann mit Ammoniak im Ueberschusse und lässt den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat bei gewönlicher Temperatur absitzen. Nach etwa vier Stunden wird derselbe filtrirt, mit Ammoniakflüssigkeit (1 Theil Ammoniak und 3 Theile Wasser) ausgewaschen und durch Glühen in Magnesium-Pyrophosphat verwandelt.

Kuhn bestimmt die Phosphorsäure in dem Filtrate von der Fällung des Kupfers als Rhodanür (S. 495), nachdem aus demselben durch Schwefelwasserstoff das Arsen und durch Schwefelammonium Eisen, Nickel etc. abgeschieden sind. Nachdem die Sulfide abfiltrirt sind, das Schwefelammonium durch Kochen mit Salzsäure zerstört und die Lösung eingeengt ist, wird die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt.

Legirungen. 1) *Kupfer* und *Zink*, *Messing*. Man löst 1 bis 2 g der Legirung in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand mit 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, verdünnt auf 200 ccm und elektrolysirt. Das in der Legirung enthaltene Blei scheidet sich an der Anode als Hyperoxyd ab, von welcher man es nach S. 522 ablöst. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird eingedampft und das Zink aus der mit Natriumacetat versetzten Lösung mit Schwefelwasserstoff oder elektrolytisch nach S. 522 gefällt. Beim Lösen des Messings etwa ausgeschiedene Zinnsäure wird abfiltrirt und nach dem Verbrennen des Filters als SnO_2 gewogen.

2) *Kupfer* und *Nickel; Kupfer*, *Zink* und *Nickel* S. 605 f.

3) *Kupfer* und *Zinn* s. S. 611.

4) *Kupfer* und *Silber* s. S. 552, 569, 571.

5) *Phosphorkupfer*, *Phosphorbronce*. Aus der Lösung in Königswasser wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, aus dem zur Vertreibung der Salzsäure eingedampften Filtrate die Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiamischung gefällt. Ist Zinn in der Legirung, so enthält das ausgeschiedene Zinnoxyd Phosphorsäure. Man schmilzt dann das geglühte Zinnoxyd mit Natriumcarbonat und Schwefel, fällt aus der Lösung der Schmelze das Zinnsulfid durch Salzsäure, welches nach S. 610 bestimmt wird, und ermittelt den Phosphorsäuregehalt im Filtrat.

4) Blei.

Uebersicht. Der grösste Theil des Bleies wird aus Bleiglanz dargestellt, doch liefert bisweilen auch das Weissbleierz grosse Mengen des Metalls. Bleiglanz kommt selten ganz rein vor; Kupfer- und Eisenkiese, Fahlerze, Zinkblende u. s. w. sind seine häufigen Begleiter. Deshalb wird die Gewinnung des Bleies sehr häufig mit der Gewinnung von Silber und Kupfer, welche in manchen Zwischenproducten sich besonders anreichern, verbunden sein. Der Antimongehalt der Bleierze giebt noch zur Darstellung eines wohl zu verwerthenden Nebenproducts, des Antimonbleies (Hartbleies) Veranlassung.

Rohstoff (Bleierze). **Bestimmung des Bleies.** a) *Proben auf trockenem Wege.* Auf vielen Hüttenwerken wird der Bleigehalt der Erze durch die trockene Probe bestimmt. Dabei werden schwefelfreie Erze und Hüttenproducte mit schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl, die geschwefelten Erze mit Eisen in thönernen Tiegeln oder ohne Eisenzusatz in eisernen Tiegeln mit passenden Zusätzen (Pottasche und Mehl mit etwas Borax, Pottasche und Kochsalz) geschmolzen. Enthalten die Erze Kupfer, Arsen und Antimon, so gehen diese Metalle ganz oder zum Theil mit in den Metallkönig über. Näheres über diese Methoden siehe Kerl, 2. Aufl., S. 171 ff.

b) *Proben auf nassem Wege.* 1) *Maassanalytische Methoden.*

α) Verfahren nach Streng. Der feingepulverte Bleiglanz wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, die Lösung, ohne filtrirt zu werden, mit Kaliumhydroxyd übersättigt, derselben eine Lösung von Chlorkalk hinzugegeben und erwärmt. Die gesammte Bleimenge wird als Bleisuperoxyd (PbO_2) gefällt; der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Darauf spült man denselben vom Filter in ein Becherglas, lässt aus einer Bürette oder Pipette eine überschüssige, genau gemessene Menge einer Lösung von Oxalsäure bekannten Gehaltes hinzufliessen, versetzt mit Schwefelsäure und erwärmt. Das Bleihyperoxyd wird durch die Oxalsäure unter Bildung von Bleisulfat reducirt, während Kohlendioxyd entweicht. Man misst nun mit Chamäleonlösung die unzersetzt gebliebene Oxalsäure zurück und berechnet aus dem zersetzten Antheile den Bleigehalt des Erzes. Da ein Atom Bleihyperoxyd ein Atom Oxalsäure oxydirt, so werden 207 Blei durch 63 Oxalsäure oder 1 Blei durch 0,6087 Oxalsäure angezeigt. Wägt man zur Probe 1 g Bleiglanz ein, und versetzt das daraus erhaltene Bleihyperoxyd mit 100 ccm einer Lösung, welche 6,087 g reine krystallisirte Oxalsäure im Liter enthält, und misst man nach Zersetzung des Bleihyperoxyds den Rest der Oxalsäure mit einer Chamäleonlösung, von welcher 1 ccm durch einen Cubikcentimeter derselben Oxalsäurelösung gerade entfärbt wird, so giebt die

Differenz die zur Reduction des Bleihyperoxydes verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäure und damit den Procentgehalt des Bleiglanzes an Bleimetall.

β) Methode von H. Schwarz, modificirt durch W. Diehl. Bei diesem Verfahren wird das Blei aus essigsaurer Lösung mit Kaliumpyrochromat gefällt und der Ueberschuss des letzteren mit Natriumthiosulfat in saurer Lösung zurückgemessen. Die Lösung des Chromats enthält im Liter 7,380 g des Salzes; ein Cubikcentimeter derselben zeigt 0,01035 g Blei an. Die Thiosulfatlösung enthält 4 bis 5 g des Natriumsalzes in 1 Liter. Man bestimmt die Beziehung zwischen der Chromat- und der Thiosulfatlösung dadurch, dass man 20 bis 30 ccm der ersteren Lösung in einem Kolben mit 300 ccm Wasser verdünnt, 20 bis 25 ccm verdünnte Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 2\,H_2O$) hinzufügt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und die Lösung des Natriumsalzes hinzufliessen lässt, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. (Man stellt die Kochflasche zweckmässig auf eine weisse Unterlage.) Grössere Mengen des Chromats geben nach der Reduction eine schwach grünliche Färbung.

(Ausführung.) Das zu prüfende feingepulverte Erz (1 g) wird mit Königswasser aufgeschlossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure eingedampft. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, kocht auf, um Ferrisulfat in Lösung zu bringen, und filtrirt die erkaltete Lösung durch ein glattes Filter, welches man mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht. Zu dem Rückstande im Kolben (von welchem man so wenig wie möglich auf das Filter gegeben hat) fügt man 15 ccm einer Lösung von neutralem Ammoniumacetat [1]), verdünnt mit etwa 50 ccm Wasser, kocht, filtrirt durch das bereits benutzte Filter, in welches man einen Tropfen Ammon gebracht hat, in eine Kochflasche, wiederholt das Auskochen mit 5 ccm Acetat und wäscht schliesslich mit kochendem Wasser, dem etwas Ammoniumacetat zugefügt ist, vollständig aus. Um aus dem Filter jede Spur des hartnäckig zurückgehaltenen Bleisalzes zu entfernen, füllt man es zuletzt noch vom Rande aus mit etwas kochender verdünnter Salzsäure ($1\,HCl$, 1,12 spec. Gew., $10\,H_2O$) und wäscht mit heissem Wasser nach. Die Lösung des Bleisulfates in Ammoniumacetat wird mit 5 bis 10 Tropfen Essigsäure angesäuert und in der Kälte mit der Kaliumpyrochromatlösung titrirt. Der Niederschlag setzt sich bei gutem Schütteln leicht ab und das Ende der Ausfällung kann bis auf 0,2 bis 0,4 ccm genau beobachtet werden. Um zu verhindern, dass etwas von dem Bleiniederschlage in Lösung gehe, setzt man mindestens 2 ccm der Chromatlösung im Ueberschuss hinzu und nimmt diesen Ueberschuss bei allen Versuchen möglichst gleich. Nachdem man kräftig umgeschüttelt hat, lässt man eine halbe Stunde stehen und filtrirt durch ein doppeltes Falten-

[1]) Durch Neutralisiren der gewöhnlichen Ammoniaklösung durch Essigsäure von gebräuchlicher Stärke gewonnen.

filter. Trübes Hindurchgehen verhindert man durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Natriumacetat, welche mit Essigsäure angesäuert ist. Der Niederschlag wird viermal mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in angegebener Weise mit Natriumthiosulfat titrirt. Das verbrauchte Volumen des letzteren wird nach dem ermittelten Verhältniss auf Kaliumpyrochromatlösung umgerechnet und von dem zur Fällung des Bleisalzes verwendeten Volumen abgezogen.

2) *Gewichtsanalytische Methoden.* Verfahren nach Storer und F. Mohr. Feingepulverter Bleiglanz (2 g) wird in einer tiefen Porcellanschale mit gewöhnlicher Salzsäure übergossen, mit einer Glasschale bedeckt und erhitzt. Die lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff wird durch fortgesetztes Erwärmen unterhalten. Wenn sich Chlorblei in reichlicher Menge ausgeschieden hat, fügt man ein kleines Stückchen Zink hinzu, worauf sogleich eine starke Wasserstoffentwickelung eintritt, und das Blei auf dem Zink sich niederzuschlagen beginnt. Durch gelindes Erwärmen bringt man stets neue Mengen Chlorblei in Lösung, welche durch das Zink wieder zersetzt werden, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört und die Flüssigkeit farblos und klar erscheint. Man wäscht das ausgeschiedene Blei, nachdem man die überstehende Lösung abgegossen, mit reinem Wasser möglichst rasch und vollständig aus. Storer bringt das gefällte Blei sammt den vom Zink sorgfältig abgeriebenen Theilchen in einen gewogenen Porcellantiegel, trocknet bei mässiger Hitze im Leuchtgasstrome und wägt. Das Blei muss hierauf noch einmal in verdünnter Salpetersäure gelöst, und der Rückstand von Gangart für sich gewogen und vom Gewichte des Bleiniederschlages in Abzug gebracht werden. Mohr löst dagegen den noch feuchten Bleiniederschlag in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen, filtrirt heiss, wäscht das Filter mit heissem Wasser nach und fällt die Lösung mit einem Ueberschusse von bleifreier Schwefelsäure. Man erwärmt noch einige Zeit, damit das Bleisulfat sich dichter abscheide, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser völlig aus und verdrängt dieses schliesslich durch Weingeist. Das Filter wird nach dem Trocknen sorgfältigst vom Niederschlage befreit, im Porcellantiegel für sich eingeäschert, darauf das Sulfat in den Tiegel gebracht und bis nahe zum Glühen erhitzt.

Nach diesem Verfahren lässt sich das Blei ausser in Bleiglanz auch in anderen Bleierzen, ferner in Bleisulfat, Bleichromat, in Bleiweiss etc. bestimmen.

Bestimmung des Antimons neben dem Blei. Eine Anzahl technisch wichtiger Bleierze besteht aus Bleisulfid und Antimonsulfid in verschiedenen Verhältnissen (Jamesonit, Boulangerit, Zinkenit, welchen noch Bournonit — $CuPbSbS_3$ — zuzurechnen ist). Will man in diesen Erzen auch den Antimongehalt bestimmen, so löst man dieselben, nachdem sie

zu feinstem Pulver zerrieben sind, in einem geräumigen Kolben in kochender Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und versetzt mit überschüssigem concentrirtem Ammoniumhydrosulfid — bei Bournonit nimmt man Natriumhydroxyd und Natriumhydrosulfid — und lässt in verkorkter Flasche etwa 24 Stunden in mässiger Wärme stehen. Man erhitzt dann bis zum beginnenden Kochen, um sämmtliches Antimon in Sulfosalz überzuführen, filtrirt und wäscht die ungelösten Schwefelmetalle mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Aus der Lösung des Schwefelantimons fällt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse, digerirt bei mässiger Wärme bis zum Verschwinden des Geruches nach Schwefelwasserstoff, bringt das Schwefelantimon auf ein gewogenes Filter, trocknet bei 110° und führt einen bestimmten Theil des Niederschlages durch Erhitzen im Kohlendioxydstrome in reines Antimontrisulfid über (siehe S. 511). Die ungelösten Sulfide von Blei und Eisen löst man in kochender Salzsäure — ist Kupfer zugegen, in Königswasser — versetzt mit Schwefelsäure und verjagt die Salzsäure durch Eindampfen bis zum beginnenden Verflüchtigen der Schwefelsäure. Das Blei wird als Bleisulfat, das Kupfer nach einer der im Cap. „Kupfer" beschriebenen Methoden bestimmt. — Eine vollständige Analyse dieser Erze wird durch Erhitzen im Chlorstrome nach S. 509 vorgenommen.

Betrieb und **Erzeugniss. Uebersicht.** *Bleistein.* Die Bleisteine von der Niederschlagsarbeit enthalten fast nur Schwefelblei und Schwefeleisen; Kupfer, auch Antimon und Arsen sind in denselben nur in Spuren vertreten. Die Bleisteine, welche aus gerösteten Erzen fallen, reichern das Kupfer in sich an. Die ersteren werden meistens nur auf Blei und Silber, die letzteren auf Silber, Blei und Kupfer untersucht. Im Falle, dass der Schwefel zur Darstellung von Schwefelsäure nutzbar gemacht werden soll, muss auch eine Schwefelprobe ausgeführt werden. Ist der Bleistein kupferfrei, so wird er in Salzsäure, wenn kupferhaltig, in Königswasser gelöst.

Das Blei wird als Sulfat, das Kupfer aus dem Filtrate nach der schwedischen Probe oder elektrolytisch bestimmt (S. 492 u. 496). Die Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes sind auf S. 503 ff. beschrieben; in Freiberg bedient man sich des Titrirverfahrens nach Plattner. Der Silbergehalt wird durch Cupellation ermittelt.

Werkblei. Im Werkblei sind meistens alle die Metalle vertreten, die in den Erzen, welche die Beschickung bilden, anwesend sind. Auf den Hüttenwerken wird jedoch nur der Silbergehalt derselben durch tägliche Proben ermittelt, was am einfachsten durch Abtreiben des Bleies geschieht. Doch lässt sich derselbe nach Bannow und Krämer auch auf nassem Wege mit Genauigkeit bestimmen, wenn man eine grössere Menge des Bleies — von Werkbleien 100 bis 200 *g*, von Weichbleien mindestens 200 *g* — mit einer zur völligen Lösung nicht ganz genügenden Menge Salpetersäure (auf 100 *g* Blei 200 ccm Säure vom

spec. Gew. 1,2) behandelt, und nach völliger Sättigung der Säure noch längere Zeit bei gelinder Wärme digerirt. In dem ungelösten Rückstande befindet sich neben metallischem Blei die gesammte Menge des Kupfers und Silbers. Die Lösung, welche durch Bleinitrit gelb erscheint, wird sorgfältig abgegossen, der Rückstand ausgewaschen, mit Salpetersäure gelöst, ein wenig verdünnt und das Silber durch eine Lösung von Chlorblei in Wasser ausgefällt. Wenn beim Auflösen des Werkbleies eine weisse unlösliche Verbindung (Antimonsäure und Antimoniate) zurückbleibt, so wird dieselbe auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet. Die trockene Menge wird vom Filter sorgfältig abgenommen, in einem Porcellantiegel mit der dreifachen Menge Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit warmem Wasser ausgelaugt und die heisse Lösung durch dasselbe Filter filtrirt. Die zurückbleibenden schwarzen Schwefelmetalle, vorzugsweise Schwefelblei und etwas Schwefelsilber, werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit der silberhaltigen vereinigt. Das Verfahren zur vollständigen Analyse des Werkbleies siehe unten S. 540.

Bleischlacken, Glätte und Heerd. Die Schlacken vom Bleischmelzen sind vielfach noch so unrein, d. i. blei- und silberhaltig, dass sie nochmals durchgeschmolzen werden müssen. Darum werden die Schlacken auf den Werken täglich auf Blei und Silber untersucht. Man wählt das Verfahren auf trockenem Wege. Die schlackenartigen Producte des Flammofenprocesses bestehen hauptsächlich aus Bleioxyd und Bleisulfat mit wenig Kieselsäure und den Oxyden anderer Metalle. Man bestimmt den Bleigehalt nach einer der für Erze angegebenen Methoden. Glätte und Heerd werden im Betriebe gleichfalls nur auf Silber untersucht.

Abstriche vom Raffiniren des Bleies, und die ersten Glätten vom Treibeprocesse enthalten Antimon und geben das Material zur Darstellung des Antimonbleies. Zur Bestimmung des Antimons in diesen Producten wird etwa 1 g der sehr fein zerriebenen Probe mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt und aus der Lösung der Sulfometalle durch verdünnte Schwefelsäure das Antimonsulfid, fast immer mit Schwefelarsen vermischt, ausgefällt. Die Trennung von Arsen und Antimon geschieht nach S. 513.

Ausführung der vollständigen Analyse der Bleihüttenproducte. 1) *Bleisteine* und *bleihaltige Kupfersteine.* Die Analyse erfolgt nach genau demselben Verfahren, wie bei den Kupfersteinen beschrieben ist (S. 509).

2) *Werkblei.* Bestandtheile der Werkbleie sind ausser Silber: Kupfer, Wismuth, Cadmium, Antimon, Arsen, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink. Die Kenntniss des Processes und der Erze, aus welchen das zu untersuchende Werkblei ausgebracht worden ist, unterstützt die Ausführung

der Analysen in hohem Grade. Werkbleie vom Flammofenprocesse müssen zur Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile in grösserer Menge eingewogen werden als die aus gemischten Erzen und dem Hochofenprocesse entstammenden. Ueber die quantitative Bestimmung der Bestandtheile der Werkbleie und Weichbleie sind von Fresenius [1]) und von Hampe [2]) eingehende Mittheilungen gegeben worden, welchen die folgende Darstellung entnommen ist.

Ausführung der Analyse. a) 100 bis 200 g Werkblei werden nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche zu Platten ausgeschlagen und in einem geräumigen Becherglase in Salpetersäure gelöst. (Auf 100 g Blei nimmt man 250 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 250 ccm Wasser.) Sobald die Lösung erfolgt ist, verdünnt man mit 250 bis 500 ccm Wasser, lässt etwa 24 Stunden stehen und filtrirt den beträchtlichen Rückstand von Antimonsäure und Bleiantimoniat ab. Derselbe wird nach dem Trocknen so vollständig wie möglich vom Filter abgetrennt und im Porcellantiegel mit dem dreifachen Gewichte Schwefel und Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze laugt man aus und filtrirt die Lösung durch das zuerst gebrauchte Filter. Der auf dem letzteren bleibende Rückstand besteht aus Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelwismuth; die Lösung enthält das Antimon als Sulfosalz. — Das Filtrat vom Bleiantimoniat wird mit Schwefelsäure gefällt — je 100 g Blei durch 35 ccm reine concentrirte Schwefelsäure, die man mit etwas Wasser verdünnt —; der Niederschlag setzt sich rasch, wenn die Lösung zuvor erwärmt worden ist. Man giesst die klare Flüssigkeit so weit wie möglich von dem Niederschlage ab in eine Porcellanschale, bringt das Bleisulfat auf einen Trichter, der mit einem Platinconus und einem ganz kleinen Filter versehen ist und saugt mit einer Filtrirpumpe ab. Der trockengesaugte Niederschlag wird mit etwa 1 Liter schwefelsäurehaltigem Wasser angerührt und nach dem Absetzen decantirt; nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung ist das Bleisulfat genügend erschöpft. Die Waschwasser werden im Kolben auf ein geringes Volumen eingekocht und der Flüssigkeit in der Porcellanschale zugefügt. Der Inhalt der Porcellanschale wird so weit wie möglich auf dem Wasserbade eingeengt und zuletzt der grösste Theil der Schwefelsäure über freier Flamme abgeraucht. Den Rückstand kocht man mit etwas Wasser und Salzsäure auf und versetzt nach dem Erkalten mit Alkohol. Nach 12 Stunden wird filtrirt, und Bleisulfat und Chlorsilber mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen. In der Lösung befinden sich neben kleinen Mengen Blei sämmtliches Kupfer, Wismuth, Cadmium, Arsen, sowie die geringe Menge Antimon, welche nicht in den unlöslichen Rückstand übergegangen ist. Nachdem der Alkohol abgedunstet ist, wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag filtrirt und nach dem Trocknen mit Natrium-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 8, 148.
[2]) Ebenda 11, 215.

carbonat und Schwefel geschmolzen. Den wässerigen Auszug der Schmelze säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, verjagt den Schwefelwasserstoff und filtrirt die Schwefelmetalle. Der Niederschlag wird, wenn er viel Schwefel enthält, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, dann auf dem Filter mit frisch bereitetem starkem Schwefelammonium gelöst, und das Filter mit demselben ausgewaschen. Die Lösung wird in einem kleinen Becherglase im Wasserbade eingedunstet, mit Salzsäure und Kaliumchlorat bei mässiger Wärme oxydirt, dann mit Weinsäure versetzt und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak die Arsensäure durch Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag wird (nach S. 512) in Magnesiumpyroarsenat übergeführt und zur Wägung gebracht; das Filtrat, welches geringe Mengen Antimon enthält, vereinigt man mit der Lösung des Antimonsulfosalzes, welches man aus dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande erhalten hat, verdünnt auf 1 Liter und bestimmt in 100 ccm den Antimongehalt nach S. 511.

Das Gemenge von Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelwismuth, welches aus der Verarbeitung der in Salpetersäure unlöslichen Antimoniate stammt, und das Schwefelkupfer und Schwefelwismuth aus der salzsauren Auflösung werden von den Filtern in eine kleine Porcellanschale übergeführt, die Filter wieder in den Trichter eingelegt und mit heisser, mässig verdünnter Salpetersäure ausgezogen; die Lösung lässt man in die Porcellanschale filtriren. Die Filter werden darauf, wenn nöthig, eingeäschert, die Asche wird gleichfalls dem Schaleninhalt zugefügt. Man setzt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, dampft ein, bis reichlich Schwefelsäure entweicht, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen, mit der Vorsicht, dass kein basisches Wismuthsalz sich abscheide. Nun wird die geringe Menge des noch vorhandenen Silbers durch tropfenweise zugefügte, äusserst verdünnte Salzsäure gefällt und abfiltrirt. Die Trennung von Kupfer und Wismuth im Filtrate geschieht durch Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat. Ist Cadmium zugegen, so neutralisirt man mit Kaliumhydroxyd und setzt Natriumcarbonat und Kaliumcyanid, welches frei von Kaliumsulfid sein muss, im Ueberschusse hinzu, und erwärmt gelinde. Entsteht ein Niederschlag von Wismuthoxyd, so wird derselbe abfiltrirt, mit Salpetersäure gelöst, durch Ammoniumcarbonat niedergeschlagen und nach dem Glühen als Oxyd gewogen. — Die klare Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium wird nochmals mit wenig Cyankalium und darauf mit einigen Tropfen Schwefelkalium versetzt. Ein entstehender Niederschlag ist Cadmiumsulfid (zuweilen mit etwas Schwefelsilber vermischt). Man löst dasselbe in Salpetersäure, entfernt etwa beigemengtes Silber durch Salzsäure, dampft das Filtrat fast zur Trockne und fällt das Cadmium durch Kaliumcarbonat. — Das Filtrat vom Schwefelcadmium wird mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und das Kupfer entweder als Sulfür oder elektrolytisch zur Abscheidung ge-

bracht. — In dem Filtrate, aus welchem Kupfer, Wismuth, Arsen u. s. w. durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden sind, werden Eisen, Nickel, Kobalt und Zink nach bekannten Methoden (S. 515 ff.) ermittelt.

b) Von raffinirten Bleien (Weichbleien) müssen zur Untersuchung grössere Mengen angewendet werden. Man wägt für jede Analyse zweimal 200 g. der gereinigten Bleistückchen ab, bringt dieselben in Bechergläser, welche etwa 2 Liter fassen und löst jede der beiden Portionen mit 500 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 500 ccm Wasser. Die Gläser werden dabei mit Glasschalen bedeckt und auf dem Sandbade mässig erwärmt. Kleine Mengen Antimon, welche in dem raffinirten Blei zurückgeblieben sind, gehen in Lösung über.

Zur heissen klaren Lösung des Bleies in jedem Becherglase werden 70 ccm reine concentrirte Schwefelsäure gegeben, welche vorher mit etwas Wasser verdünnt worden ist. Die Trennung der Flüssigkeit vom Niederschlage geschieht wie beim Werkblei (S. 540) angegeben. Steht keine Pumpe zum Absaugen des Niederschlages zur Verfügung, so muss das Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser 8- bis 10mal wiederholt werden. Man vereinigt dazu die Niederschläge aus beiden Bechergläsern. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeiten und dem Abrauchen des grösseren Theils der Schwefelsäure wird vorsichtig mit Wasser vermischt, wobei sich noch etwas Bleisulfat abscheidet, und einige Zeit zum Kochen erhitzt, um etwa ausgeschiedenes basisches Wismuthsalz wieder zu lösen. Dann wird zur Fällung des Silbers ein Tropfen Salzsäure hinzugegeben, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Der Niederschlag enthält eine kleine Menge Bleiantimoniat, welches durch Auskochen mit Schwefelkalium gelöst und später mit der Hauptmenge des Antimons verarbeitet wird. Die vom Chlorsilber und Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser ausgewaschen, einige Male mit kochender concentrirter Schwefelkaliumlösung und darauf mit Wasser ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat wird mit viel Wasser gekocht, um die kleinen Mengen von Schwefelkupfer, welche gelöst sein können, wieder abzuscheiden. Man filtrirt durch dasselbe Filter, auf welchem sich die ungelösten Schwefelmetalle befinden, und trocknet dieselben, nachdem sie mit schwefelkaliumhaltigem Wasser und sodann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen worden sind. Die Trennung von Kupfer, Wismuth und Cadmium geschieht, wie beim Werkblei oben ausgeführt ist.

Die beiden Flüssigkeiten, welche Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelkalium gelöst enthalten, werden vereinigt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag wird nach dem Abdampfen des Schwefelwasserstoffs durch ein kleines Filter filtrirt; das Auswaschen desselben geschieht mit Wasser, welchem Ammonnitrat und einige Tropfen Salpetersäure zugemischt sind. Die Trennung von Arsen und Antimon erfolgt wie beim Werkblei beschrieben worden ist. Die

geringe Menge Antimon, welche aus dem angesäuerten Filtrate von dem Ammonium-Magnesiumarsenat durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, ist in einem mit Asbestfilter versehenen gewogenen Glasröhrchen zu sammeln, zu trocknen und nach dem Erhitzen im Kohlendioxydstrome zur Wägung zu bringen.

Fresenius wägt zur Bestimmung der das Weichblei begleitenden Metalle — Silber ausgenommen, welches er in einer besonderen Portion bestimmt — nur 200 g ein und bringt die salpetersaure Lösung derselben in einen 2 Liter fassenden Messkolben. In diesem nimmt er die Fällung des Bleies mit Schwefelsäure vor, lässt erkalten und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die geklärte Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers, der mit derselben Lösung gefüllt worden ist, abgezogen. Von dieser werden genau 1750 ccm zu den weiteren Bestimmungen abgemessen.

Das aus 200 g Blei erhaltene Bleisulfat nimmt, in Wasser von 16° C. suspendirt, den Raum von 45 ccm ein. Es waren somit in der 2-Literflasche nach Fällung des Bleies 1955 ccm Flüssigkeit, von welchen 1750 zur Verwendung gelangen. Die sämmtlichen aus dieser Lösung bestimmten Metalle müssen somit auf 179 g Blei statt auf 200 g berechnet werden ($1955 : 200 = 1750 : x$; $x = 179{,}28$).

Durch besondere Versuche hat Fresenius gezeigt, dass die geringen Gewichtsmengen, in welchen die fremden Metalle im Weichblei vorkommen, genauer durch maassanalytische Methoden als durch Gewichtsanalyse bestimmt werden können. Es empfiehlt sich hiernach, das Arsen nach Holthof in Arsenigsäure überzuführen und mit $^1/_{100}$ Jod zu titriren. Zur Bestimmung kleiner Mengen Antimons giebt die Methode von Kessler mit Chromsäure und Eisenvitriol die besten Resultate. Wenn Kupfer nur in kleinen Mengen auftritt, so wird es am besten nach De Haën mit Jodkalium und Natriumthiosulfat, Zink maassanalytisch mit Ferridcyankalium und Jodkalium bestimmt.

Die Bestimmung des Silbers im Weichblei geschieht durch Cupellation; doch giebt auch das beim Werkblei (S. 538) angegebene Verfahren von Bannow und Krämer genaue Resultate, wenn man genügend grosse Mengen des Bleies in Arbeit nimmt.

Der Schwefelgehalt des Weichbleies kann wie der des Kupfers durch Verbrennen im Chlorstrome und Fällung der Schwefelsäure, welche aus der Zersetzung des Chlorschwefels stammt, ermittelt werden. Bannow und Krämer bringen etwa 100 g Blei in Gestalt von 1 cm dicken, an der Oberfläche blank geschabten Stangen in ein Verbrennungsrohr von etwa 1 m Länge, welches in der Mitte mit einer Einschnürung und vorn mit einer erst aufwärts, dann hakenförmig abwärts gebogenen Spitze versehen ist, die in einen Absorptionsapparat mit Wasser mündet. Die durch die Einschnürung gebildete hintere Abtheilung des Rohrs ist zur Aufnahme des Bleies bestimmt, während das gebildete Chlorblei im geschmolzenen Zustande über die Einschnürung hinweg in den vorderen Theil fliessen kann, so dass das Blei stets dem Angriffe des Chlors zugänglich bleibt.

Die hintere Abtheilung ist mit einem mit geglühter Holzkohle gefüllten kurzen Verbrennungsrohr und dieses mit einem Apparat zur constanten Entbindung eines trockenen Chlorstromes versehen. Das Rohr mit Kohle wird während der Operation im Glühen erhalten, um die dem Chlorgase beigemengte Luft ihres Sauerstoffes zu berauben, welcher möglicherweise das Schwefelblei direct zu Bleisulfat oxydiren kann. Sämmtliche Verbindungen und Verschlüsse des Apparates sind durch gute Korke bewerkstelligt. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, wird das Blei nach und nach geschmolzen und der Röhre eine leichte Neigung gegeben, doch so, dass das Metall weder gegen den Kork noch über die Einschnürung hinwegfliesst, sondern nur gegen die durch dieselbe gebildete Brücke steht. Ist dieses bewirkt, so erhitzt man den geschmolzenen Antheil etwas stärker, worauf eine gleichmässige ruhige Verbrennung eintritt und das Chlorblei über die Brücke in den vorderen Theil der Röhre, welcher vorher anzuwärmen ist, abfliesst. Da es sehr langwierig ist, das Blei bis auf den letzten Rest zu verbrennen, so unterbricht man die Operation, wenn noch eine Kugel von 1 bis 2 g Gewicht übrig ist und wägt diese nach der Reinigung vom anhängenden Chlorblei zurück. Bei richtig geleiteter Operation gehen nur Spuren von Chlorblei in die Vorlage über.

Um den Sauerstoffgehalt eines Weichbleies, welcher von geringen Mengen gelösten Bleioxyds herrührt, zu bestimmen, schmilzt man dasselbe in einem Strome reinen Wasserstoffgases und fängt das gebildete Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf. Die Reinigung des Wasserstoffgases geschieht, wie auf S. 525 ff. angegeben.

3) *Bleispeise.* Bei der Verhüttung arsen- und antimonhaltiger Bleierze (und Kupfererze) fallen die als Speise bezeichneten Producte: dieselben können alle die Metalle enthalten, welche Bestandtheile der Blei- und Kupfersteine bilden. Sie unterscheiden sich von den Steinen durch einen grösseren Gehalt an Arsen und Antimon, während der Schwefelgehalt zurücktritt, und ferner dadurch, dass in ihnen der oft sehr geringe Kobalt- und Nickelgehalt der Erze angesammelt ist.

Enthält die Speise nur sehr geringe Mengen Blei oder Antimon, so löst man sie nach Rammelsberg in Königswasser oder in Salzsäure und Kaliumchlorat auf. Selten findet dabei die Ausscheidung der geringen Menge Silber der Speise statt; auskrystallisirtes Chlorblei wird durch Wasser gelöst. In die warme Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, filtrirt und behandelt das Filtrat zur vollständigen Ausfällung des Arsens nochmals mit Schwefelwasserstoffgas. Die Schwefelmetalle werden vom Filter abgespritzt, mit heisser Schwefelnatriumlösung digerirt, die Lösung derselben wird durch dasselbe Filter gegeben. Aus dem Filtrat werden die Sulfide des Arsens und Antimons durch Salzsäure in schwachem Ueberschusse gefällt und dann die Trennung der beiden Sulfide nach S. 513 vorgenommen.

Die Sulfide von Kupfer, Blei und Wismuth werden vom Filter entfernt und sammt der Asche des Filters in Salpetersäure gelöst. Der Schwefel, welcher sich hierbei ausscheidet, wird abfiltrirt, in einem Porcellantiegel gelinde erhitzt, der Rückstand gleichfalls mit Salpetersäure behandelt und der Hauptlösung hinzugefügt. Die Lösung der Nitrate wird, zuletzt unter Zusatz von Salzsäure, auf ein geringes Volumen eingedampft. (Die Menge der Säure muss so viel betragen, dass eine kleine Probe der klaren Flüssigkeit nicht schon durch wenige Tropfen Wasser getrübt wird.) Man fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und lässt unter häufigem Umrühren stehen, bis das Bleichlorid in Bleisulfat umgewandelt ist. Dann versetzt man mit etwas Alkohol vom specif. Gew. 0,8, rührt gut um und lässt längere Zeit stehen, damit sich das Bleisulfat klar absetze. Dasselbe wird filtrirt und zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrate wird durch Verdünnen mit viel Wasser das Wismuth als basisches Chlorid gefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, kalt gewaschen und bei 100° getrocknet. Zur Controle wird ein Theil des gewogenen Niederschlages mit Cyankalium im bedeckten Porcellantiegel geschmolzen und aus dem Gewichte des erhaltenen Regulus der Gesammtwismuthgehalt berechnet. — Aus dem Filtrate vom Wismuthoxychlorid fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. — Das Filtrat vom ersten Schwefelwasserstoffniederschlage, welches noch Eisen, Kobalt, Nickel und Zink enthält, wird eingedampft, das Eisen durch Zusatz von etwas Kaliumchlorat oxydirt und die weitere Trennung der einzelnen Metalle nach S. 515 f. vorgenommen.

Enthält die Speise viel Blei oder Antimon, so wird die fein gepulverte Substanz durch Chlor aufgeschlossen (s. S. 509). Der Angriff des Chlors erfolgt erst beim Erwärmen, dann aber oft plötzlich und so heftig, dass man zu Anfang sich nur eines wenig lebhaften Chlorstromes bedienen soll. Nach Beendigung der Reaction enthält die Kugel die nicht flüchtigen Chloride, welche durch Wasser und Salzsäure gelöst werden. Hinterbleibt ein Rest von unzersetzter Substanz und Chlorsilber, so wird derselbe auf gewogenem Filter gesammelt und das nach Extraction mit Ammoniak Hinterbleibende von der eingewogenen Menge der Speise in Abzug gebracht. Die Trennungen und Bestimmungen erfolgen nach den S. 511 ff. angegebenen Methoden.

4) *Bleischlacken.* Die Bleischlacken sind Silicate von Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, Baryt, mit etwas Blei und Kupfer. Die beim Röstreductionsprocesse fallenden Schlacken sind eisenreiche Singuloschlacken (Fayalithschlacken), während die der Niederschlagsarbeit reicher an Kieselsäure zu sein pflegen. Fast immer enthalten sie etwas Schwefel, welcher von beigemengten Steintheilchen herrührt.

Die Analyse dieser Schlacken unterscheidet sich nicht von der Analyse der Kupferschlacken (S. 516). Auch die stark basischen werden

durch Säuren nicht vollständig zersetzt. Der unzersetzte Rückstand, meist ein schwarzes, schweres Pulver, besteht aus Oxydverbindungen von der Art der Spinelle. Man kann dieselben isoliren, wenn man die Schlacke mit Salzsäure zersetzt, die Masse zur Trockniss verdampft, auslaugt und den Rückstand von Kieselerde mit Kaliumcarbonat oder verdünnter Kalilauge löst, wobei die Spinelle zurückbleiben.

Die eisenreichen Singuloschlacken und die noch stärker basischen Schlacken zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlor, auf welches sich eine Methode der Schwefelbestimmung gründen lässt. Das Silicat zersetzt sich mit Chlor schon bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung $3\,Fe_2SiO_4 + 3\,Cl_2 = 3\,SiO_2 + 2\,Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$; da die ganze Schlacke von Chlor angegriffen wird, so entgehen auch die geringen Mengen der in ihr vertheilten Steinpartikelchen dem Angriffe nicht und verbrennen vollständig im Chlorstrome. Der abdestillirende Chlorschwefel wird durch Wasser zersetzt; aus der gebildeten Schwefelsäure ergiebt sich der Schwefelgehalt des Steins. Laugt man den in der Kugelröhre verbliebenen Rückstand erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser aus, so lassen sich aus der Lösung auch die mit dem Schwefel verbundenen Metalle, mit Ausnahme des Eisens, quantitativ bestimmen.

5) *Bleiglätte.* Die ersten Glätten, welche beim Treibeprocesse abgezogen werden, enthalten den grösseren Theil des im Blei vorhandenen Arsens und Antimons. Gegen Ende des Treibeprocesses werden dieselben reicher an Wismuth und Silber. Bestandtheile der Glätte sind ausserdem Eisen, Zink, Kupfer, Kohlendioxyd, aus der Herdmasse aufgenommene Kieselerde, Thonerde und Kalk. Das Kohlendioxyd bestimmt man aus dem Verluste, welchen die Glätte beim Glühen erleidet. Beim Auflösen der Glätte in Salpetersäure hinterbleiben Kieselsäure, Silicate der Herdmasse und Bleiantimoniat, welche mit Natriumcarbonat und Schwefel im Porcellantiegel geschmolzen werden. In der ausgelaugten Schmelze wird das Antimon nach S. 30 bestimmt; dem Rückstande wird durch kochende Salzsäure das Schwefelblei entzogen, und die Lösung desselben mit der salpetersauren Lösung vereinigt; die unlöslichen Silicate werden getrocknet und gewogen. (Enthält die Glätte grössere Mengen Kieselsäure, so können beim Schmelzen mit Soda und Schwefel beträchtliche Mengen in die Lösung der Schmelze übergehen und durch Säure mit dem Antimonsulfid gefällt werden. In diesem Falle wird das Schwefelantimon nochmals mit Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt.) Aus der salpetersauren Lösung wird das Blei mit Schwefelsäure, aus dem Filtrate werden Kupfer, Wismuth und Arsen mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Arsen wird durch Schwefelnatrium gelöst, durch Salzsäure gefällt, und nachdem das Sulfid getrocknet und durch Schwefelkohlenstoff von überschüssigem Schwefel befreit worden, in Kaliumhydroxyd gelöst und durch Brom in Arsensäure übergeführt und als solche bestimmt. Kupfer und Wismuth werden in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniumcarbonat getrennt.

Im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage sind noch Eisen und Zink, sowie Kalk und Magnesia vorhanden, deren Bestimmung von keinerlei Wichtigkeit ist.

Der Silbergehalt der Glätte wird ermittelt, indem man grössere Mengen derselben mit reducirenden Mitteln (schwarzer Fluss, Mehl und Pottasche) schmilzt, den Regulus der Cupellation unterwirft (S. 551) oder mit ungenügender Menge Salpetersäure löst und weiter nach S. 538 verfährt. Durch Auflösen einer grösseren Quantität (100 g) der Glätte in Essigsäure erhält man einen Rückstand, aus welchem der Silbergehalt der Glätte ebenfalls gefunden werden kann.

Bleilegirungen. 1) *Zinn und Blei* (*Schnellloth*, *Zinnfolie* etc.). Etwa 1 g der möglichst fein zerkleinerten Legirung wird in einer tiefen bedeckten Porcellanschale mit chlorfreier Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt. Durch Drücken und Reiben mit dem Glasstabe unterstützt man die Einwirkung der Salpetersäure. Sobald keine metallischen Theilchen mehr zu bemerken sind, dampft man zur Trockne ein, befeuchtet mit Salpetersäure und löst das Bleinitrat durch Aufkochen mit Wasser. Die Zinnsäure wird auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt; dann wird das Filter getrocknet, der Inhalt von demselben entfernt, das Filter im Porcellantiegel verbrannt, die Asche desselben mit einem Tropfen Salpetersäure behandelt und die Säure vorsichtig abgedampft. Darauf giebt man die Hauptmenge der Zinnsäure in den Tiegel, glüht und wägt als SnO_2. Das Blei wird aus dem Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und als Sulfat gewogen.

Weil die Zinnsäure leicht Bleioxyd zurückhält, so ist eine Prüfung auf ihre Reinheit durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel vorzunehmen. Hinterbleibt beim Lösen der Schmelze Bleisulfid, so wird dasselbe entweder in Sulfat übergeführt oder es wird getrocknet und in einem Rose'schen Tiegel mit Schwefel bedeckt im Wasserstoffstrome geglüht. Das Sulfat oder Sulfid wird auf Bleioxyd berechnet und vom Gewichte der Zinnsäure abgezogen.

2) *Antimon und Blei (Hartblei).* Die möglichst zerkleinerte Legirung (1 g) wird in einem schiefliegenden Kolben mit Salpetersäure digerirt, bis vollständige Oxydation eingetreten ist; dann verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak und versetzt mit einem Ueberschuss von concentrirtem gelbem Schwefelammonium. Der Kolben wird längere Zeit erwärmt und zuletzt bis zum Kochen erhitzt, worauf er verkorkt und zur Klärung hingestellt wird. Der Niederschlag muss rein schwarz, die Flüssigkeit gelb erscheinen; anderenfalls ist die Digestion nach weiterem Zusatz von Schwefelammonium zu wiederholen. Nach dem Erkalten wird das Schwefelblei auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Glühen geschieht in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome. Enthält die Legirung Kupfer,

Eisen und Zink, so sind dieselben dem Bleisulfid beigemengt. Man löst deshalb nach dem Wägen das Schwefelblei in Salpetersäure, fällt das Blei mit Schwefelsäure, das Kupfer aus dem Filtrate elektrolytisch und aus der kupferfreien Lösung Zink und Eisen durch Ammoniak und Schwefelammonium. Die Trennung der beiden Metalle erfolgt nach S 515. — Aus der Lösung in Schwefelammon wird das Antimonsulfid durch langsames Zuträufeln von Salzsäure unter stetem Umrühren gefällt. Man halte dabei das Glas bedeckt, da gegen Ende der Zersetzung die Entbindung von Schwefelwasserstoff oft stürmisch wird. Hat man durch gelindes Erwärmen den Schwefelwasserstoff ausgetrieben, so wird der Niederschlag filtrirt und das Schwefelantimon nach S. 511 bestimmt.

3) *Arsen und Blei (Schrot).* Die Legirung wird wie die von Antimon und Blei behandelt. Das Schwefelarsen wird durch Kaliumchlorat und Salzsäure gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Magnesiamischung gefällt und nach S. 512 als Ammonium-Magnesiumarsenat bestimmt.

5) Silber.

Uebersicht. Der hohe Werth des Silbers ermöglicht noch eine gewinnbringende Darstellung desselben aus Erzen, welche nur zehntel oder einige hundertel Procente desselben enthalten. In der That bieten ältere und neuere metallurgische Processe uns die Mittel, solche geringe Silbergehalte den Rohmaterialien fast vollständig zu entziehen. Die Eigenschaften der edlen Metalle, in hohen Temperaturen eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff zu besitzen und dadurch der Verschlackung zu entgehen, machen gerade die Probe auf trockenem Wege, die älteste der im Gebrauche stehenden, auch zu der am meisten geeigneten, um kleine Silbergehalte nachzuweisen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Dieselben sind deshalb sowohl beim Einkaufe der Erze als auch bei der Controle der Processe nicht nur der leichten Ausführbarkeit, sondern auch ihrer Zuverlässigkeit wegen überall in Anwendung. Für silberreiche Legirungen aber, sowie zur Bestimmung des Feingehaltes von Brandsilber und Feinsilber sind maassanalytische Methoden gebräuchlich (für Münzzwecke sogar vorgeschrieben), welche ihrerseits den höchsten Grad der Genauigkeit besitzen, welcher sich durch analytische Operationen erreichen lässt.

Probenahme. Da bei der Gewinnung des Silbers der Werth des Productes so hohe Anforderungen an das Probeverfahren stellt, so ist die demselben vorausgehende Entnahme der Durchschnittsprobe gleichfalls von grösster Wichtigkeit. Die Art der zu untersuchenden Erze legt der Vorbereitung einer genauen Durchschnittsprobe oftmals Schwierigkeiten

in den Weg. Ist das Silber als Metall oder als natürliches Schwefelsilber in dem Erze vorhanden, so kann es durch Pochen und Verreiben nicht in den Zustand eines feinen Pulvers übergeführt werden, welcher eine möglichst vollkommene Mischung gestattet, und es sind dann sehr erhebliche Differenzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Proben trotz der peinlichsten Sorgfalt bei der Ausführung kaum vermeidlich. Schon aus diesem Grunde ist es geboten, den wirklichen Gehalt des Erzes in dem Mittel aus einer grösseren Anzahl von Proben zu suchen. Erze, welche weniger als 0,4 Proc. Silber enthalten, werden doppelt, solche mit 0,4 bis 0,79 Proc. dreifach, mit 0,8 bis 1,49 Proc. vierfach, mit 1,5 bis 2,99 Proc. fünffach, solche mit höheren Gehalten sechsfach eingewogen. Die zu jeder Probe eingewogene Erzmenge beträgt $^1/_2$ bis 1 Probircentner und der Silbergehalt wird bis auf 0,005 Proc. angegeben. Der Probircentner ist eine willkürliche Gewichtseinheit (im Harze 5 g, in Freiberg 3,75 g), welcher in 100 Pfunde getheilt ist; das Pfund enthält wieder 100 Pfundtheile, so dass also ein 1 Pfundtheil = 5 g im alten Zollcentner oder 10 g im metrischen Centner entspricht.

Rohstoff (Silbererze und Hüttenproducte). Die Untersuchung der Erze auf ihren Gehalt an Silber kann auf trockenem und nassem Wege, gewichtsanalytisch und maassanalytisch geschehen.

I. Silberprobe auf trockenem Wege. Von den Silberproben auf trockenem Wege ist die Ansiedeprobe diejenige, welche der allgemeinsten Anwendung fähig ist. Bei derselben wird das Erz auf einem flachen thönernen Ansiedescherben mit Blei in der Muffel eingeschmolzen, und das Blei durch die einströmende Luft theilweise oxydirt. Dadurch werden die Schwefelverbindungen zersetzt, Schwefligsäure und Arsenigsäure entweichen, die Erden und die Metalloxyde verbinden sich mit dem Bleioxyde zu einer leichtflüssigen Schlacke, welche zuletzt die noch nicht oxydirte Masse des Bleies, die den Silbergehalt des Erzes aufgenommen hat, überdeckt. Sobald dieses eingetreten, ist die Operation des Ansiedens beendet. Man trennt nach dem Erkalten die Schlacke vom Regulus und treibt diesen auf das Silberkorn ab.

α) Ansiedeprobe. Man wägt von der fein zerriebenen Probe, von Erzen oder Hüttenproducten, einen Probircentner (5 g), von silberreichen Geschicken nur die Hälfte oder ein Viertel ab, mischt dieselbe auf dem Ansiedescherben möglichst innig mit der Hälfte des anzuwendenden gekörnten Probirbleies, bedeckt die Mischung mit der anderen Hälfte desselben, überstreut mit der erforderlichen Menge Borax und setzt die Scherben mit der Kluft in die hellrothglühende Muffel. Vor die Scherben werden abgeäthmete Kohlen gelegt, worauf die Mündung geschlossen wird. Zinkhaltige Proben verlangen beim Einschmelzen eine besonders hohe Temperatur, weil man in dieser Periode möglichst viel Zink zu verdampfen sucht; ebenso erfordern arsenikalische Erze, eisenreiche Sub-

stanzen und Kobalt- und Nickelerze eine hohe Hitze. Solche Proben setzt man daher hinten, die leicht flüssigen vorne in die Muffel ein. Die Schmelzperiode ist (nach 15 bis 20 Minuten) beendet, wenn die Masse eine völlig glatte Oberfläche zeigt und das hellglühende dampfende Metallbad am Rande mit einem dunkleren schmalen, glatten Schlackenring umsäumt ist. Die vollständige Zerlegung der noch vorhandenen silberhaltigen Antimon-, Arsen- und Schwefelmetalle wird durch die oxydirende Einwirkung der Luft erzielt. Man öffnet die Muffel, nimmt die Kohlen vor den Scherben weg und lässt nur in der Mündung eine niedrige Kohlenschicht liegen, um die vorderen Scherben vor der abkühlenden Wirkung des directen Luftstromes zu schützen. Es bildet sich Bleioxyd, welches den Sauerstoff auf die Schwefel-, Arsen- und Antimonmetalle überträgt und sich mit den Metalloxyden zu dünn fliessenden Schlacken vereint. Bedeckt die Schlacke das Metallbad gänzlich oder bis auf ein kleines Auge (nach 20 bis 30 Minuten), so schliesst man die Muffel und giebt noch einige Minuten verstärktes Feuer, damit die Massen möglichst dünnflüssig werden und Metall und Schlacke sich vollständig trennen.

Man nimmt nun die Proben mit der Gabelkluft heraus und lässt sie auf dem Probenbleche erkalten oder giesst den Scherbeninhalt in die mit Kreide ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten Giessbleches. Die Schlacke, welche ein glasiges, nicht erdiges Ansehen haben muss, wird zerschlagen und auf Bleikörner (Könige) durchsucht. Letztere schlägt man auf dem Ambos zu Würfeln mit stumpfen Ecken und Kanten zusammen. Dieselben sollen sich beim Hämmern nicht spröde zeigen (dies deutet auf eine ungenügende Verschlackung). Ist dies der Fall und ist im Regulus Antimon oder Arsen zurückgeblieben, so muss von Neuem mit Blei angesotten werden.

Herstellung der Mischung. Die Menge Probirblei und Borax, mit welchen die Probe beschickt werden soll, ist je nach der Natur der Probesubstanz verschieden. Die genauesten Angaben darüber findet man bei Kerl „Metallurgische Probirkunst", 2. Aufl., S. 301 ff. und Probirbuch S. 64.

Nach diesen Angaben müssen reine Bleiglanze mit der fünf- bis sechsfachen, unreine Glanze und Bleisteine mit der acht- bis zwölffachen Menge Probirblei angesotten werden. Kupfersteine und Erze verlangen die 12- bis 18fache (steigend mit dem Kupfergehalte), zinkische Kobalt- und Nickelerze die 10- bis 20fache, Garkupfer, Bronze und Argentan die 20- bis 24fache, zinnhaltige Erze die 20- bis 30fache Bleimenge; silberreiche Proben erheischen mehr Blei als silberarme. Die Boraxmenge beträgt bei kiesigen Erzen, Bleierzen, Kupfererzen und Kupferproducten 10 bis 20 Proc. des eingewogenen Probirgutes; sie steigt bei eisenreichen Substanzen und arsenikalischen Erzen auf 50 Proc., bei zinkischen auf 100 Proc., bei kobalt- und nickelhaltigen selbst auf 200 Proc. der Einwage. Erfordert die Probe starken Boraxzusatz, so ist

es rathsam, die Hauptmasse desselben erst nach Beendigung der Verschlackungsperiode in Papier gewickelt nachzusetzen, damit nicht durch zu reichliche Schlackenmenge die Oxydation zu frühe abgeschlossen werden müsse. — Das Probirblei soll silberfrei oder sein Silbergehalt bekannt sein; derselbe wird vom Gewichte des ausgebrachten Kornes abgezogen.

Abtreiben (Cupellation). Um das Silber vom Blei zu trennen und rein zu erhalten, bringt man die Bleikönige auf die aus Holz- und Knochenasche gefertigten Capellen und oxydirt das Blei, welches von der porösen Capelle aufgesogen wird, während das Silber als weisses Korn zurückbleibt. Die Capellen müssen vorher angewärmt und dann in der Muffel durchgeglüht — abgeäthmet — werden.

Man bringt die Muffel auf helle Rothgluth und setzt die Bleikönige, welche mit der Backenkluft gefasst werden, in die gleichfalls glühenden Capellen ein, schliesst dann die Muffel und steigert die Temperatur, damit die Proben rasch antreiben. Dieses ist eingetreten, wenn das Blei bei blanker Oberfläche zu rauchen beginnt. Sobald dieses geschieht, wird der Zug des Muffelofens vermindert, die Muffelmündung geöffnet und vor dieselbe eine niedrige Kohle gelegt. Die einströmende Luft beginnt das Blei zu oxydiren, welches wiederum den Sauerstoff auf die anderen unedlen Metalle überträgt und mit den Oxyden derselben in die Capelle zieht. Bei richtiger Temperatur erscheint die Capelle röthlichbraun, und das darin befindliche Metallbad gelbroth glühend. (Das Metallbad besitzt eine höhere Temperatur als die Capelle, weil es nicht wie diese die Wärme nur durch den Muffelboden und die Strahlung von dem Muffelgewölbe erhält, sondern auch durch die Oxydation des Bleies.) Der aus der Capelle aufsteigende Rauch muss lebhaft wirbeln; am Capellenrande muss sich Federglätte ansetzen. Nach und nach werden die auf dem Bade entstehenden Glättaugen grösser. Man muss die Temperatur verstärken, damit das bleiarme Korn nicht vorzeitig erstarre (erfriere). Zuletzt verschwinden die Augen ganz, auf dem Korne zeigt sich ein lebhaftes Regenbogenfarbenspiel (Farben dünner Blättchen); auch dieses hört auf und das Korn erscheint ruhig und spiegelnd bei dunklerer Farbe (Blicken). Die Körner erstarren unter plötzlichem Aufleuchten. Grössere Körner zeigen Neigung zu spratzen, d. h. den absorbirten Sauerstoff plötzlich frei zu geben, wodurch Silberverlust entstehen kann. Man nimmt dieselben deshalb nicht sofort aus der Muffel, sondern lässt sie im vorderen Theile derselben abkühlen, wobei der Sauerstoff langsam entweicht. Die Silberkörner werden mit der Kornzange aus den Capellen genommen und mit der Kornbürste sorgfältig abgebürstet; sie sollen dann silberweiss und oben silberglänzend erscheinen. Eine gelbliche Farbe ist, sofern sie nicht von einem grösseren Goldgehalte herrührt, durch eine dünne Glätthaut verursacht. Die Probe hat dann unvollständig abgeblickt und kann unten noch mit einem Bleisacke behaftet sein.

Die beim Abtreiben erhaltenen Silberkörner sind nicht chemisch rein, sondern brandfein, d. h. 997 bis 998 Tausendtheile reines Silber haltend. Ihr Gewicht ist trotzdem etwas geringer, als dem wahren Silbergehalt entspricht, weil eine kleine Menge Silber mit dem Bleioxyd von der Capelle aufgesaugt wird (Capellenzug, Capellenraub), eine andere sich verflüchtigt, namentlich wenn das Korn nach dem Blicken noch länger in der Muffel verweilt.

β) Tiegelschmelzprobe. Erze, welche das Silber als Chlorsilber oder Jodsilber, oder Gekrätze, welche Kohle enthalten, erleiden beim Ansieden leicht Silberverluste. Dieselben werden daher besser nach der Tiegelschmelzprobe mit Glätte, Weinstein und Soda im glattwandigen Thontiegel geschmolzen. Eine Beschickung dieser Art verlangt auf 5 g Erz 50 g Glätte, 2 g Weinstein und 12 g Soda und eine Decke von Kochsalz. Die Schmelzung geschieht im Windofen mit Koksfeuer bei allmälig gesteigerter Hitze. Durch den Weinstein wird ein Theil des Bleies aus der Glätte reducirt und dient zur Aufnahme des Silbers.

Gold- und Silberkrätzen, als Schmelztiegelscherben, Schliff, Lumpen, Stubensand u. s. w., werden an manchen Orten zur Zerstörung der organischen Beimengungen in einem kleinen Flammenofen geglüht, dann durch Pochen oder Mahlen zerkleinert und durch ein Sieb in Gröbe und Feine gesondert. Die erstere wird, nachdem die Eisentheilchen durch einen Magneten ausgezogen, mit Soda und Borax im Tiegel geschmolzen und in Barren gegossen, von welchen man, nachdem ihr Gewicht festgestellt ist, einen oberen und einen unteren Aushieb probirt. Die Feine wird gleichfalls verwogen, beim Verwiegen eine Durchschnittsprobe entnommen und dieselbe, nachdem sie völlig fein gerieben, probirt. Sind die Krätzen frei von organischen Beimengungen, so unterbleibt das vorherige Glühen.

Eine Beschickung für metallarme Gekrätze, deren Gehalt 0,5 Proc. nicht übersteigt, besteht auf 25 g Krätze aus 10 g Borax, 10 g Weinstein, 25 g Glätte, — deren Silbergehalt bekannt sein muss — 15 g Potasche. Nachdem das Ganze im hessischen Tiegel mit einem breiten Spatel gehörig gemengt ist, wird eine Decke von 10 g Soda und darauf noch eine 12 mm starke Schicht Kochsalz gegeben. Es ist vortheilhaft, die Tiegelwände vorher mit einem Ueberzuge von Glätte zu versehen, indem man dieselben durch Anhauchen etwas befeuchtet, zuerst Borax, Weinstein und Glätte einträgt und nun den Tiegel dreht, bis er mit Glätte überkleidet ist. Das Schmelzen geschieht im Windofen zwischen Koks bis zu ruhigem Flusse. Der entschlackte Bleikönig wird abgetrieben. Von metallreicheren Gekrätzen wird eine geringere Einwage (5 g) gemacht und die Menge der Glätte bis auf das Achtfache gesteigert.

γ) Analyse von Legirungen. Legirungen werden im Handelsverkehre fast stets auf trockenem Wege probirt. Silberhaltiges Blei und Wismuth werden direct, andere unter Zusatz von Blei auf der Capelle

abgetrieben. Zu letzteren gehören Brandsilber, Amalgamir- und Extractionssilber, Scheidemünzsilber mit 500 Tausendtheilen Feingehalt und weniger, Legirungen aus Bijouteriewerkstätten u. s. w. Um den Silbergehalt derselben mit jener Genauigkeit, welche das Probeverfahren gestattet, zu ermitteln, bedarf es einer sorgfältigen Beobachtung der Temperatur und eines der Zusammensetzung der Legirung entsprechenden Bleizusatzes. Zu wenig Blei lässt Kupfer in dem Korn zurück, zu viel Blei vergrössert den Silberverlust. Man sucht daher durch eine Vorprobe den Silbergehalt annähernd zu erfahren und berechnet nach dem Ausfalle derselben den Bleizusatz für die Hauptprobe. Als Vorprobe dient entweder eine Abtreibeprobe oder man beurtheilt den Silbergehalt nach der Farbe des Striches. Legirungen von 950 Feingehalt werden mit der dreifachen, solche von 900 mit der siebenfachen, von 800 mit der zehnfachen, von 700 mit der zwölffachen, von 600 mit der vierzehnfachen Menge Bleies abgetrieben; Legirungen mit noch geringerem Silbergehalte setzt man das sechszehnfache Bleigewicht hinzu. Das Blei wird nicht als Kornblei, sondern in einem Stücke angewendet.

Als Ofen benutzt man einen kleinen Muffelofen, Feinproben- oder Münzofen, welcher zwei, höchstens vier Capellen fasst und genauere Regulirung der Temperatur gestattet. Man setzt zuerst das Blei in die abgeäthmeten hellglühenden Capellen, treibt rasch an und bringt dann mittelst der Backenkluft die in kleinen Skarnitzeln befindliche Legirung, $^1/_4$ g, in das dampfende Metallbad. Dieses erfährt hierdurch eine momentane Abkühlung; sobald die Oberfläche desselben wieder hellglühend erscheint, zieht man die Capellen nach der Muffelmündung vor, legt eine niedrige Kohle vor dieselben und schliesst die Luftzüge des Ofens. Das Treiben geht bei richtiger Temperatur vor sich, wenn der Bleirauch lebhaft wirbelt, der Capellenrand rothbraun erscheint und Federglätte auftritt. Gegen Ende öffnet man die Zuglöcher und schiebt die Capellen zurück, um das Abblicken bei höherer Temperatur geschehen zu lassen. Die hierbei auftretenden Erscheinungen sind bereits oben (S. 551) beschrieben; auch ist zu beachten, was dort über die Vorbeugung des Spratzens gesagt ist. Gut gerathene Proben sind halbkugelförmig, silberglänzend mit Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit an der Oberfläche und lösen sich ziemlich leicht von der Capelle los.

Mit besonderer Sorgfalt ist eine richtige Durchschnittsprobe der zu prüfenden Legirung zu entnehmen. Legirungen von Silber und Kupfer erleiden beim Erstarren Trennungen in ärmere und reichere Partien und zwar pflegen Barren und Zaine der Münzlegirungen im Inneren reicher an Silber zu sein, als aussen. Nur die Legirung Ag_3Cu_4 entmischt sich nicht, dagegen macht sich diese Erscheinung noch bemerkbar bei Silber mit 997 Tausendstel Feingehalt. Man muss deshalb von Barren Aushiebproben verschiedenen Stellen entnehmen, um den wahren Silbergehalt des ganzen Stückes annähernd richtig zu erfahren. Dasselbe gilt natürlich nicht nur von Silberkupferlegirungen

allein. Die zuverlässigste Probe wird man dann erhalten, wenn man die Legirung einschmilzt und aus der kräftig umgerührten Masse eine Granalienprobe zieht. Bohrspähne sind möglichst zu vermeiden.

δ) *Löthrohrprobe.* Die quantitative Bestimmung des Silbers durch Löthrohrprobe ist durch Plattner zu einem sehr genauen Verfahren ausgebildet worden. Wir verweisen des Näheren auf K. F. Plattner's Probirkunst vor dem Löthrohre, 5. Aufl., bearbeitet von Prof. Th. Richter, S. 504 ff.

II. Silberproben auf nassem Wege. *Uebersicht.* Keine der Methoden auf nassem Wege kann, sobald es sich um die Bestimmung sehr kleiner Silbermengen handelt, auch nur annähernd diejenige Zuverlässigkeit beanspruchen, welche dem trockenen Probirverfahren eigenthümlich ist. Denn es wird entweder eine grosse Menge von Metallen in Lösung sein, neben welchen das Silber einen an Quantität verschwindenden Bestandtheil ausmacht, und durch welche es an dem vollständigen Ausfällen gehindert wird, oder es bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher gleichfalls oft geeignet ist, einen beträchtlichen Theil der kleinen Silbermenge theils in chemischer Bindung, wie z. B. mit Antimonsäure, theils durch Umhüllung zurückzuhalten. Bei der trockenen Probe dagegen wird durch das Ansieden mit Blei und das Abtreiben der ganze Ballast der Erden und unedlen Metalle entfernt, während die edlen Metalle, welche der Oxydation und Verschlackung gar nicht, oder nur in äusserst geringem Grade unterworfen sind, in reinem Zustande zurückbleiben.

Wie man beim Probiren silberhaltigen Kupfers oder Bleies die Schwierigkeiten umgehen kann, welche die Gegenwart grosser Mengen fremder Metalle der genauen Bestimmung des Silbers auf nassem Wege bereitet, wurde bereits bei Untersuchung des Kupfers und Bleies angegeben (S. 532 u. 538).

α) Verfahren von Krutwig. Zur Bestimmung des Silbers in Bleierzen giebt Jean Krutwig[1]) ein Verfahren an, welches sich darauf gründet, dass bei der Behandlung eines Gemisches von Blei- und Silbersalzen mit Kali- oder Natronlauge eine Verbindung PbO_2Ag_2 ungelöst zurückbleibt.

Zur Ausführung der Probe muss aus dem Bleiglanze zuvor das Blei ganz oder zum weit überwiegenden Theile reducirt werden; der Bleiregulus wird dann auch die Gesammtmenge des Silbers im Erze enthalten. Man schmilzt den Bleiglanz (15 g) mit entwässertem Blutlaugensalze (15 g) und Cyankalium (8 g) im Porcellantiegel über der Lampe oder im schwach glühenden Muffelofen, behandelt die erkaltete Schmelze mit Wasser und wäscht das reducirte Blei, welches in einer oder mehreren Kugeln und fast immer auch zu einem kleinen Theile als Pulver auftritt, mit Wasser

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 15, 1264.

sorgfältig aus. Das reducirte Metall wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumhydroxyd versetzt. Wenn der gelbbraune Niederschlag, welcher aus der Verbindung von Bleioxyd mit Silberoxyd ($PbO_2 Ag_2$) besteht, aber auch Eisenoxyd enthalten kann, sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit sorgfältig decantirt, der Niederschlag filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und wieder in Salpetersäure gelöst. Man fällt das Silber als Chlorsilber (mit Bleichloridlösung) und elektrolysirt, nachdem man den Niederschlag in Cyankalium gelöst hat (s. S. 568). Auch lässt sich das Silber in der salpetersauren Lösung des Niederschlages durch Zehntelrhodanlösung titriren. — Krutwig's Verfahren umgeht nur die Cupellation und erfordert mindestens 0,010 g Silber im Regulus, um ein einigermaassen zuverlässiges Resultat zu liefern.

β) Verfahren von Balling. Balling schmilzt 2 bis 5 g Bleiglanz, welcher möglichst rein und arm an Eisen sein soll, mit dem drei- bis vierfachen Gewichte einer Mischung von Soda und Salpeter im Porcellantiegel, erschöpft die Schmelze mit Wasser, löst den Rückstand mit Salpetersäure und dampft zur Trockne. Die Masse wird nun mit Wasser, dem Salpetersäure zugesetzt ist, aufgenommen, die Lösung filtrirt und das Silber nach Zusatz von Eisenalaun nach Volhard mit Zehntelrhodanammoniumlösung titrirt (s. unten). Ein geringer Kupfergehalt beeinträchtigt, wie später gezeigt wird, die Probe nicht; ein Bleigehalt wirkt sogar günstig, weil durch Umsetzung mit dem Eisenalaun Bleisulfat entsteht, welches die Endreaction schärfer hervortreten lässt.

γ) Verfahren von Kiliani. Kiliani[1]) hat ein Verfahren angegeben, durch welches auch kleine Mengen von Silber aus Lösungen mit Blei und Kupfer elektrolytisch durch passende Regulirung des Stromes niedergeschlagen werden können, ohne dass die begleitenden Metalle gleichzeitig der Ausscheidung unterliegen.

1) *Maassanalytische Bestimmung des Silbers.* Uebersicht. Gay-Lussac hat zuerst zur Prüfung des Gehaltes von Feinsilber und Legirungen das Princip der Maassanalyse in Anwendung gebracht und sein Verfahren, welches die höchsten Anforderungen auf Genauigkeit befriedigt, ist noch überall als Münzprobe in Anwendung. Voraussetzung desselben ist, dass der Gehalt der Probe an Silber durch eine Vorprobe annähernd bekannt ist. In neuerer Zeit hat Volhard eine Methode ausgearbeitet, welche sich auf das Verhalten löslicher Rhodansalze gegen Silber gründet und bei welcher die Vollendung der Fällung durch einen höchst empfindlichen Indicator, durch ein Salz des Eisenoxydes, sichtbar gemacht wird. Dadurch ist die Methode befähigt, gleich den übrigen maassanalytischen Methoden völlig unbekannte Gewichtsmengen Silbers in einer

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883, S. 400.

Operation zu bestimmen. Da das Volhard'sche Verfahren häufig als Vorprobe für das Gay-Lussac'sche benutzt wird, so sei dasselbe hier auch an erster Stelle beschrieben.

α) Volhard's Silberprobe mittelst Rhodanammonium. Das Wichtigste über diese Probe ist bereits bei der Bestimmung des Kupfers mittelst einer Rhodanlösung von bekanntem Gehalte und Zurückmessen des Ueberschusses derselben mit Silberlösung (S. 486) dargelegt und auch die Bereitung der Normallösung und die Feststellung ihres Wirkungswerthes beschrieben worden.

Die Rhodanlösung muss frei von Chlor sein, wenigstens bis auf geringe Spuren. Durch einen erheblichen Chlorgehalt wird der Endpunkt der Analyse nicht mehr deutlich erkennbar, weil das gefällte Chlorsilber sich mit dem Eisenrhodanid umsetzt und die rothe Färbung der Lösung wieder verschwinden macht. Es ist daher die Verwendung des Rhodanammoniums statt des Rhodankaliums zu empfehlen, weil zur Darstellung des Ammoniumsalzes Substanzen dienen, welche völlig oder doch fast gänzlich chlorfrei zu sein pflegen. — Die zu titrirende Silberlösung darf ohne Nachtheil für die Genauigkeit der Bestimmung stark sauer sein; doch muss in diesem Falle eine reichlichere Menge Eisenoxydsalz zugesetzt werden, weil eine grössere Menge freier Säure die Färbung durch Eisenrhodanid abschwächt. Es ist daher nicht absolut nothwendig, stets mit gleichen Mengen Säure zu arbeiten, wohl aber ist es eine Bedingung für Erzielung übereinstimmender Ergebnisse, dass das Eisensalz in grossem Ueberschusse und stets nahezu in gleichem Verhältnisse zu der Gesammtmenge der Flüssigkeit angewendet werde. — Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetrigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Salpetersäure in der Wärme oxydirt. Man muss daher die Salpetrigsäure durch Kochen austreiben und die Rhodanlösung nur zu der gut abgekühlten Probe fliessen lassen.

Ausführung. Man wägt von den auf Silber zu prüfenden Legirungen etwa 0,5 bis 1 g ab, löst dieselben mit 10 beziehentlich 20 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 und verdünnt die Lösung, nachdem die Salpetrigsäure vollständig ausgetrieben, mit etwa 200 ccm Wasser. Hierzu setzt man ungefähr 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun und giebt, wenn sich die Farbe des Eisenoxydsalzes bemerklich macht, noch ein wenig reine farblose Salpetersäure hinzu, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwindet.

Die Erscheinungen, welche bei der Titration mit Rhodanammonium auftreten, sind bereits früher (S. 486) geschildert worden.

Einfluss anderer Metalle auf die Bestimmung des Silbers. Das verarbeitete Silber pflegt stets Kupfer zu enthalten. Der Kupfergehalt einer Legirung darf bis zu 70 Proc. ansteigen, ohne dass diese Bestimmungsweise an Genauigkeit einbüsst.

Bei höheren Kupfergehalten ist jedoch die Endreaction nicht mehr so scharf erkennbar, weil nach der Ausfällung des Silbers die Bildung

von schwarzem Kupferrhodanid eintritt und deshalb die Flüssigkeit trübe, undurchsichtig und missfarbig wird. Bei minder kupferhaltigen Probesubstanzen bewirkt die rothe Farbe des Eisenrhodanids in der ursprünglich blauen Lösung das Auftreten einer grünlichen Mischfarbe. Es bedarf nur geringer Uebung, um an derselben die Beendigung der Fällung mit derselben Sicherheit zu erkennen wie durch die Erscheinung der rothen Färbung. Wenn man durch tropfenweises Hinzusetzen einer Lösung von Silbernitrat, welche genau auf die Rhodanlösung gestellt ist, also im Liter 10 g Silber enthält, die blaue Farbe der ursprünglichen Lösung eben wieder hervorgerufen hat, so kann man sich überzeugen, dass ein einziger Tropfen der Rhodanlösung einen deutlichen Umschlag der Farbe bewirkt.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes in Legirungen mit mehr als 70 Proc. Kupfer beseitigt man die oben berührte Schwierigkeit dadurch, dass man die Probe durch Zuwägen von reinem Silber auf einen geringeren Kupfergehalt bringt. Man berechnet alsdann das Gewicht der aufzulösenden Legirung so, dass die absolute Menge des im Probegewicht enthaltenen Kupfers nicht mehr als 0,7 g beträgt ($p : 70 = 100 : x$; worin p den ungefähren Kupfergehalt der Legirung in Procenten bezeichnet) und ergänzt das berechnete Probegewicht durch zugewogenes Silber auf 1 g.

Für Lösungen, welche durch Kobalt- oder Nickelsalze stark gefärbt sind, gilt dasselbe, was oben über die Erkennung der Endreaction in kupferhaltigen Lösungen angeführt worden ist. Blei, Cadmium, Thallium, Wismuth, Arsen, Zink und Mangan sind ohne Einfluss auf die Bestimmung des Silbers mit Rhodansalz; ebenso lässt sich der Eintritt der Endreaction in Lösungen, welche durch Zinn- oder Antimonoxyd getrübt sind, mit unverminderter Deutlichkeit wahrnehmen.

Dagegen ist das Verfahren nicht anwendbar, wenn die Lösung Quecksilber oder Palladium enthält. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gehen mit dem Rhodan vor dem Silber unter Bildung löslicher Salze Verbindungen ein; das Palladium giebt in schwach sauren Lösungen einen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss von Rhodansalz oder in stark sauren Flüssigkeiten auflöst.

Die Rhodanlösung kann auch an die Stelle der Kochsalzlösung bei der Gay-Lussac'schen Probe verwendet werden. Die Ausführung geschieht dann genau so, wie bei dieser im Folgenden beschrieben wird, mit Normallösung und Zehntellösung. Das Ende der Analyse wird durch Rothfärbung des zugesetzten Ferrisalzes angezeigt, doch kann man dabei noch ebenso wie bei der Gay-Lussac'schen Probe durch Beobachtung der auftretenden Niederschläge bis zur Grenze der sichtbaren Fällung fortschreiten.

(Um das Rhodansilber aus den Rückständen von der Volhard'schen Silberprobe, welche neben Rhodansilber ungelöstes Gold und Platinmetalle,

Bleisulfat und die Oxyde von Zinn und Antimon enthalten können, wieder zu gewinnen, kocht man dieselben in einem geräumigen Kolben oder Becherglase mit etwa dem vierfachen Volumen Salzsäure unter allmäligem Zusatze von Salpetersäure bis zur Zerstörung des Rhodans. Das gut ausgewaschene Chlorsilber reducirt man durch Schmelzen mit Soda oder durch Zink und Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung fällt man das Gold durch Eisenvitriol. Durch Kochen mit Natronlauge und Milchzucker wird das Rhodansilber ebenfalls reducirt.)

β) Gay-Lussac's Silberprobe. (Uebersicht.) Der Verlust, welcher bei der Bestimmung des Silbers auf trockenem Wege durch Capellenraub entsteht, beträgt bei Feinsilber 1 bis 3 Tausendtheile, bei einem Silbergehalte von 900 Tausendtheilen bereits 5 bis 6 Tausendtheile, bei ärmeren Legirungen noch mehr. Den Fehler dieser Probe zu umgehen, erfand Gay-Lussac vor etwa sechzig Jahren die heute noch allgemein gebräuchliche Methode der Silberbestimmung durch Fällung des Silbers mittelst einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte.

Zu der Lösung der abgewogenen Legirung lässt er aber nicht ein nach dem wechselnden Silbergehalte wechselndes Volum der Normallösung fliessen, wie bei der Maassanalyse zu geschehen pflegt, sondern er lässt ein constantes Volumen der Normallösung, 100 ccm, aus einer Pipette einlaufen und beendet die Analyse mit wenigen Cubikcentimetern von $^1/_{10}$-Kochsalz- oder $^1/_{10}$-Silberlösung, wobei die in der klar geschüttelten Flüssigkeit auftretende oder ausbleibende Trübung als Indicator für Beendigung der Fällung dient. Es muss darum mit dem Silbergehalte das Gewicht des eingewogenen Probegutes variiren, und zwar muss dasselbe so berechnet werden, dass das in Lösung befindliche Silber durch das angewendete Volumen der Kochsalzlösung nahezu vollständig ausgefällt wird, damit die Analyse durch oft wiederholten Zusatz von Zehntellösung nicht langwierig und zugleich unsicher werde. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss man den Silbergehalt der Probe innerhalb enger Grenzen kennen, was durch eine Vorprobe erreicht wird. Das Abmessen eines constanten Volumens der Normalflüssigkeit kann in einer Pipette mit grösserer Schärfe geschehen, als mittelst einer Bürette.

(Bereitung der Probeflüssigkeiten.) Die Normallösung der Gay-Lussac'schen Silberprobe ist eine Lösung von Chlornatrium, von welcher 100 ccm bei Normaltemperatur genau 1 g Silber ausfällen. Eine solche Lösung enthält im Liter 5,4202 g reines Natriumchlorid. Diese Menge löst man durch Schütteln in einer Literflasche und füllt, wenn die Lösung die Normaltemperatur von 15° C. angenommen hat, bis zur Marke auf. Die Prüfung der Literflasche auf ihren Inhalt geschieht dadurch, dass man den Inhalt der feststehenden Pipette unter Beachtung derselben Vorsicht, welche bei der Ausführung der Probe angewendet werden muss, zehnmal in die Flasche entleert. Steht hierbei die Flüssigkeit nicht an der Marke, so bezeichnet man die Lage des unteren Meniskus derselben mit einem schmalen Streifchen Papier, welches man

später durch einen feinen Diamantstrich ersetzen kann. In der Regel begnügt man sich, der Lösung annähernd die Stärke der Normallösung zu geben — und zwar dieselbe etwas schwächer zu machen — und stellt ihre Wirkung mittelst einer Lösung reinen Silbers fest. Meistens bereitet man grössere Mengen Kochsalzlösung (etwa 5 bis 10 Liter) auf einmal.

Von dieser Normallösung misst man 100 ccm mit der Pipette ab, bringt dieselben in die geprüfte Literflasche und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man erhält so die $^1/_{10}$-Kochsalzlösung, von welcher 1 ccm 1 mg Silber in Chlorsilber umwandelt. Die $^1/_{10}$-Silberlösung stellt man dar, indem man 1 g reines Silber in 5 ccm Salpetersäure löst und die Lösung gleichfalls auf ein Liter verdünnt; 1 ccm desselben entspricht 1 ccm der $^1/_{10}$-Kochsalzlösung.

(Chemischer Vorgang.) Durch die eingehende Untersuchung, welche Mulder über Gay-Lussac's Methode angestellt und in einer ausführlichen Schrift [1]) veröffentlicht hat, weiss man, dass das Chlorsilber in dem bei der Umsetzung zwischen Silbernitrat und Chlornatrium entstehenden Natriumnitrat etwas löslich ist. So gering diese Löslichkeit ist, so übt sie doch auf die Ausführung der Methode einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Gesetzt, man habe genau 1 g chemisch reines Silber ausgewogen, in Salpetersäure gelöst und mit 100 ccm Kochsalzlösung, welche ebenfalls genau 0,54202 g reines Chlornatrium enthält, gefällt. Wäre Chlorsilber in der Flüssigkeit völlig unlöslich, so dürfte nach dem Klarschütteln durch $^1/_{10}$-Kochsalzlösung kein weiterer Niederschlag hervorgerufen werden. Der Versuch lehrt aber, dass noch eine Fällung eintritt und erst dann, wenn 0,5 ccm $^1/_{10}$-Kochsalzlösung zugesetzt sind, ein weiterer Tropfen keine neue Trübung in der klaren Flüssigkeit bewirkt. Man müsste also hieraus schliessen, dass entweder die Kochsalzlösung zu schwach gewesen sei, um 1 g Silber vollständig zu fällen, oder dass man statt genau 1 g Silber 1,0005 g in Lösung gehabt habe. Wenn man aber in einem Parallelversuche wiederum 1 g chemisch reines Silber mit 100 ccm Lösung, welche gerade die äquivalente Menge Chlornatrium enthält, ausgefällt hat, und die geklärte Flüssigkeit mit $^1/_{10}$-Silberlösung versetzt, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag von Chlorsilber von derselben Stärke wie der von $^1/_{10}$-Kochsalzlösung hervorgerufene, und es bedarf ebenso 0,5 ccm der $^1/_{10}$-Silberlösung, um die Fällung zu beenden. Diese Erscheinung ist nur dadurch erklärbar, dass in der Lösung sowohl Silbernitrat als Chlornatrium vorhanden sein müssen und zwar in äquivalenten Mengen. Es ist nun in der That nachweisbar, dass sich das Chlorsilber in geringer Menge in den Nitraten der Alkalien löst und in der Lösung sich mit denselben in einen Gleich-

[1]) Die Silberprobirmethode. Chemisch untersucht von G. J. Mulder. Aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Chr. Grimm. Leipzig 1859, J. J. Weber.

gewichtszustand setzt. Eine Lösung, aus welcher Silber durch Zusatz der äquivalenten Menge Kochsalz ausgefällt worden ist, enthält also $n AgNO_3 + n NaCl + m NaNO_3$. Mulder nennt diesen Zustand den neutralen Punkt der Lösung, weil sich dieselbe jetzt gegen Kochsalzlösung und Silberlösung gleich verhält, mit beiden gleich starke Niederschläge erzeugt. Nachdem durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$-Kochsalzlösung das Silber ausgefällt worden ist — die Grenze des sichtbaren Niederschlages wird durch 0,5 ccm erreicht sein — enthält die Lösung $NaCl + (m + n) NaNO_3$. Beginnt man jetzt mit dem Zusatze von Zehntelsilberlösung, so wird wieder Fällung eintreten; wenn man 0,5 ccm derselben zugegeben hat, so wird die Lösung wieder auf dem neutralen Punkte stehen, nach Zusatz von 1 ccm aber die äusserste Grenze der Fällbarkeit durch Silberlösung erreicht sein. Diese abwechselnde Fällung durch Kochsalz- und Silberlösung kann beliebig oft wiederholt werden, so lange das Chlorsilber weiss ist. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Natriumnitrat wächst sehr merklich mit der Temperatur, so dass eine Temperaturerhöhung die Probe in doppeltem Sinne beeinflusst, durch Ausdehnung des Volumens der Normallösung und durch Auflösung einer grösseren Menge Chlorsilbers.

Nach dem Vorhergehenden ist also etwas mehr als die äquivalente Menge Kochsalz nothwendig, um ein bestimmtes Gewicht Silber aus der salpetersauren Lösung bis zur Grenze des sichtbaren Niederschlages auszufällen, und zwar um so mehr, je mehr Chlorsilber aufgelöst worden ist. Dieser Umstand wird von Bedeutung, wenn man beim Titriren mit Zehntelkochsalzlösung zu viel von dieser zugesetzt hat und den Ueberschuss mit Zehntelsilberlösung zurückmessen will, wie noch Gay-Lussac vorschreibt. Gesetzt, man habe auf Zusatz von 0,2 ccm Zehntelkochsalzlösung noch eine Trübung beobachtet, und dann nochmals 0,2 ccm zugegeben, worauf kein sichtbarer Niederschlag mehr erfolgt ist. Man sollte nun erwarten, dass die Menge Zehntelsilberlösung, welche zugesetzt werden muss, um bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zu gelangen, immer geringer sein müsse als 0,4 ccm, der Gesammtbetrag der letzten beiden Zusätze von Kochsalzlösung. Man wird aber aus den obigen Ausführungen verstehen, dass man, wenn man bei der Temperatur von 15^0 gearbeitet hat, noch einen vollen Cubikcentimeter mehr hinzusetzen muss, weil die Lösung zuvor bis zur Grenze des sichtbaren Niederschlages mit Chlornatrium versetzt worden war. Um diesen Betrag, also um einen Tausendtheil, würde man den Silbergehalt der Probe zu niedrig finden, wenn man ohne Kenntniss des beschriebenen Verhaltens die gesammte Menge Zehntelsilberlösung, welche bis zum Aufhören eines Niederschlages zugesetzt werden musste, von der verbrauchten Kochsalzlösung abgezogen hätte. Man gelangt aber zu einem richtigen Ergebnisse, wenn man die mit Kochsalz übertitrirte Lösung sofort mit 2 bis 3 ccm Zehntelsilberlösung versetzt und darauf mit Zehntelkochsalzlösung die Grenze der sichtbaren Fällung aufsucht. Von der Summe der ver-

brauchten Kochsalzlösungsmengen wird die der Zehntelsilberlösung abgezogen.

Mulder giebt drei Methoden an, welcher man sich bedienen kann, um die Analyse zu beenden: 1) Man schlägt das Silber so lange mit Kochsalz nieder, bis man einen Niederschlag von eigenthümlicher Beschaffenheit beobachtet, den sogenannten Bestätigungsniederschlag. Derselbe tritt dann auf, wenn der neutrale Punkt erreicht ist, und das im Natriumnitrat gelöste Chlorsilber ausgeschieden wird. Er erscheint als ein äusserst fein vertheilter weisser Niederschlag, wohl zu unterscheiden von aus gewöhnlicher Silberlösung abgeschiedenem Chlorsilber. Die untere Fläche desselben nimmt nach kurzem Stehen eine eigenthümlich gebogene Gestalt an und ist durch eine helle Flüssigkeitsschicht von der im Uebrigen klaren Flüssigkeit getrennt. Um diesen charakteristischen Niederschlag beobachten zu können, muss man zuletzt die Zehntelkochsalzlösung tropfenweise zugeben, die Flasche einige Zeit ruhig stehen lassen und einmal etwas hart aber flach auf den Boden aufstossen. Setzt man jedesmal nur zwei Tropfen zu, so kann man den Bestätigungsniederschlag mehrmals nach einander mit stets abnehmender Stärke hervorrufen. 2) Man fügt Kochsalzlösung hinzu, so lange man einen Niederschlag beobachtet, ohne auf seine Beschaffenheit besondere Rücksicht zu nehmen. Wenn der letzte Zusatz keine Fällung mehr hervorgerufen hat, so zieht man denselben nicht in Betracht und rechnet von dem vorletzten Zusatze nur die Hälfte zur verbrauchten Kochsalzlösung. Will man nach diesem Verfahren sehr genaue Resultate gewinnen, so darf man die Zehntellösung gegen Ende gleichfalls nur tropfenweise zufliessen lassen. 3) Man sucht den neutralen Punkt der Lösung zu treffen, bei welchem in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz und Silberlösung gleich starke Niederschläge hervorgerufen werden. Diese letztere Methode ist unabhängig von der Temperatur und das Resultat bedarf deswegen keiner Correctur.

(Titerstellung.) Um den Titer der Normalkochsalzlösung festzustellen, wägt man zweimal genau je 1 g chemisch reines Silber auf der Feinkornwage ab, bringt dasselbe in die Probeflaschen, und löst in 5 bis 6 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 unter gelindem Erwärmen. Man lässt die Flaschen auf die Temperatur von 15° abkühlen, bringt sie unter die in einem Stativ feststehende Pipette und lässt aus derselben genau 100 ccm der zu prüfenden Kochsalzlösung, welche gleichfalls die Temperatur von 15° C. besitzen soll, einlaufen. Sobald der Strahl abreisst, entfernt man die Probeflaschen, damit keiner der nachfolgenden Tropfen hineingelange, und schüttelt heftig, damit der Niederschlag sich zusammenballe und die Lösung möglichst rasch sich kläre. Zu der völlig klaren Flüssigkeit der einen Flasche giebt man aus einer Messpipette, welche in $^1/_{10}$ ccm abgetheilt ist, etwa 0,2 ccm der Zehntelkochsalzlösung mit der Vorsicht, dass die Lösung an der Wand der etwas schief gehaltenen Flasche herabfliesse und lässt, wenn ein Nieder-

schlag nicht sofort eintritt, die Flasche unter einer Papphülse kurze Zeit stehen. Tritt der Niederschlag sofort beim Eintropfen der Zehntellösung deutlich auf, so darf man ohne Weiteres 0,5 bis 1 ccm derselben hinzugeben; wenn derselbe langsamer erscheint, fügt man nur noch $^1/_{10}$ ccm hinzu, bis man an der Grenze der sichtbaren Fällung angelangt ist. Sobald diese erreicht, ohne dass man mehr als 2 ccm $^1/_{10}$-Kochsalzlösung hinzugeben musste, ist die Kochsalzlösung brauchbar, denn man vermeidet es absichtlich, die Analyse mit $^1/_{10}$-Silberlösung beendigen zu müssen, und zieht deshalb eine etwas schwächere Lösung vor. Ist die Lösung aber zu schwach ausgefallen oder will man derselben die Stärke der Normallösung geben, so muss man noch Kochsalz oder bequemer von einer gesättigten Kochsalzlösung hinzufügen, welche, wie bekannt, zwischen 10 und 20° C. 31,84 g Chlornatrium in 100 ccm enthält. Gesetzt, man habe 3 ccm Zehntellösung zufügen müssen, so waren in 100 ccm der Kochsalzlösung $3 \times 0{,}0005420$ g Chlornatrium weniger, als der normalen Stärke entspricht. Hat man 10 Liter Kochsalzlösung bereitet und sind noch 9,8 Liter derselben vorhanden, so müssen dieselben mit $98 \times 0{,}001626$ g $= 0{,}15935$ g Chlornatrium versetzt werden. Dieses Gewicht ist in 0,5 ccm der gesättigten Kochsalzlösung vorhanden.

Ist die Kochsalzlösung zu stark ausgefallen, so dass also, nachdem 100 ccm in die Lösung von 1 g des chemisch reinen Silbers hinzugegeben waren, durch $^1/_{10}$-Kochsalzlösung in der geklärten Flüssigkeit keine Fällung hervorgerufen wird, so setzt man zu der zweiten Flasche $^1/_{10}$-Silberlösung und giebt von dieser so lange hinzu, bis die Grenze des sichtbaren Niederschlages erreicht oder auch etwas überschritten ist, beendet aber in jedem Falle die Probe mit $^1/_{10}$-Kochsalzlösung und zieht das Volumen der letzteren von dem der verbrauchten $^1/_{10}$-Silberlösung ab. Gesetzt, man habe 3,5 ccm von der letzteren und sodann noch 1,2 ccm der Zehntelkochsalzlösung verbraucht, so haben die aus der Pipette ausgeflossenen 100 ccm nicht 1000 mg Silber, sondern $1000 + (3{,}5 - 1{,}2) = 1002{,}3$ mg Silber gefällt, oder 1 g Silber wird durch 99,77 ccm statt durch 100 ccm niedergeschlagen. Es müssen also 99,77 ccm auf 100 verdünnt, sonach zu den noch vorräthigen 9,8 Litern $98 \times 0{,}23 = 22{,}5$ ccm Wasser zugemischt werden. Der genaue Gehalt muss dann durch besondere Probe festgestellt werden.

Die Kochsalzlösung bewahrt man in Flaschen von 5 bis 10 Litern Inhalt auf; grössere Gefässe sind zu vermeiden, weil die Lösung darin zuletzt durch Verdunstung merkliche Veränderung erleiden kann.

(Vorprobe und Erhebung der Probe auf 1000.) Die Vorprobe oder Annäherungsprobe soll über den Silbergehalt der Legirung so weit Aufschluss geben, dass das Gewicht derselben, welches für die Gay-Lussac-Probe einzuwägen ist, berechnet werden kann. Hierzu dient entweder, wie früher, das Cupellationsverfahren, welches den Gehalt etwas niedriger (bei stark legirten Silbern nicht unbeträchtlich niedriger) angiebt, so dass eine Correctur für Capellenraub — 0,3 bis 0,4 Proc. —

vorgenommen werden muss, oder die Volhard'sche Methode. Durch diese erfährt man den Silbergehalt so genau, dass man die Hauptprobe mit zweimaligem Zusatz von Zehntelkochsalzlösung beendigen kann. Die Berechnung des Gewichtes der Legirung, welches 1 g oder 1000 Theile Silber enthält, bezeichnet man als „Erhebung der Probe auf 1000". Hat die Vorprobe einen Silbergehalt = 897 Tausendtheilen ergeben, so hat man anzuwenden $897 : 1000 = 1 : x$ oder $x = 1{,}1148$ g, als diejenige Gewichtsmenge der Legirung, welche 1 g Silber enthält. Ist die Kochsalzlösung, wie üblich, etwas schwächer, so dass 100 ccm nicht ganz 1 g Silber fällen, so wägt man im angenommenen Falle 1,115 g der Legirung ab; ist die Lösung aber normal, so muss man ein etwas grösseres Gewicht nehmen, damit die Analyse mit $^1/_{10}$-Kochsalzlösung beendet werde. Man geht dann bei der Berechnung von der Annahme aus, dass der Gehalt der Legirung nur 895 Tausendtheile betrage, und wägt dem entsprechend $\frac{1000}{895} = 1{,}117$ g ab.

(Ausführung der Probe.) Das Abwägen der Probe ist mit grösster Sorgfalt auf einer geeigneten Wage — Feinkornwage — auszuführen, wobei zu empfehlen, die Wägung durch Umschalen zu controliren. Die abgewogene Probesubstanz schüttet man in ein cylindrisches Schüttelglas von etwa 200 ccm Inhalt. Dasselbe hat einen gut eingeriebenen Glasstöpsel, welcher nach unten sich stark zuspitzt und mit einem kugelförmigen Griff versehen ist. Glas und Stöpsel besitzen Nummern. Die Lösung geschieht mit 5 bis 7 ccm chlorfreier Salpetersäure auf dem Sandbade oder im Wasserbade. Sobald die Probe gelöst ist, lässt man abkühlen und verfährt mit dem Zusatz der Kochsalzlösung, wie bei der Titerstellung angegeben worden ist. Man beendet die Analyse, indem man mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze des sichtbaren Niederschlages vorschreitet. Die letzten Zusätze sollen nicht stärker als je 0,2 ccm sein. Bringt die letzte Zugabe keinen Niederschlag mehr hervor, so wird diese sowie die Hälfte der vorletzten Zugabe bei der Berechnung ausser Betracht gelassen.

Während der Analyse muss das Chlorsilber vor der Einwirkung des Tageslichtes geschützt werden, weshalb man über die Flaschen Kappen von schwarzem Tuche stülpt, mit welchen sie auch während des Schüttelns bedeckt bleiben.

Um von den Einwirkungen der Temperatur unabhängig zu sein, wird gleichzeitig mit jedesmaligem Probiren eine Controlprobe mit reinem Silber ausgeführt, zu welcher man 1,000 eventuell 1,002 g einwägt.

Es ist selbstverständlich, dass die einzelnen Proben, Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt, nur dann unter sich vergleichbar sein werden, wenn aus der 100 ccm-Pipette jedesmal genau die gleiche Menge ausfliesst. Dieses tritt nur dann ein, wenn die Pipette im Inneren an allen Stellen gleichmässig benetzt wird. Man muss deshalb dieselbe von Zeit zu Zeit mit erwärmter Natronlauge und darauf mit starker Salpeter-

säure ausspülen. Sollte sich zeigen, dass die Ursache der ungleichen Benetzung nicht in der Pipette liegt, sondern in der Normallösung — wenn zur Bereitung derselben unreines Wasser verwendet worden ist — so muss man eine neue Normallösung herstellen.

(Einfluss fremder Metalle.) Kupfernitrat löst nicht wie Natriumnitrat das Chlorsilber und beeinträchtigt die Genauigkeit der Probe nicht. Enthält die Legirung 50 Proc. Kupfer und mehr, so sind die schwachen Fällungen, welche durch die letzten Antheile der Zehntellösung hervorgerufen werden, nur schwierig zu erkennen. Antimon und Wismuth werden durch einen Zusatz von Weinsteinsäure unschädlich gemacht.

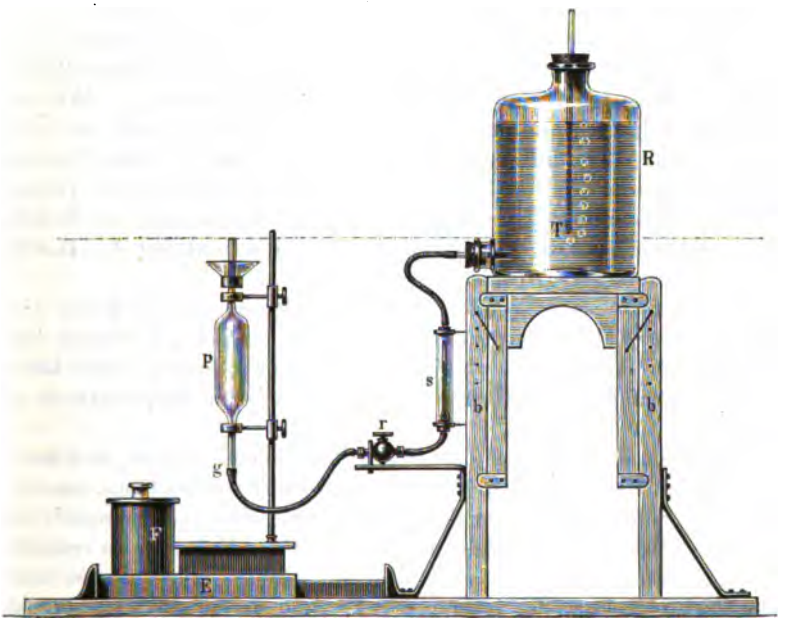
Quecksilber nimmt einen Theil des Chlors für sich in Anspruch und macht darum durch seine Anwesenheit die Probe ungenau und unbrauchbar. Der Einfluss geringerer Mengen dieses Metalles kann nach Levol durch einen Zusatz von Ammonacetat — 25 ccm Ammonhydroxyd mit Essigsäure gesättigt — aufgehoben werden. Grössere Mengen Quecksilbers müssen durch Glühen der Probe in einem Kohlentiegel entfernt werden. Enthält die Probe Gold, Blei, Zinn oder Antimon, so digerirt man nach Mascazzini mit möglichst wenig Salpetersäure bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe, versetzt dann mit concentrirter Schwefelsäure und kocht, bis das Gold in compacter Form mit der charakteristisch gelben Farbe sich zu Boden setzt. Man lässt erkalten, fügt vorsichtig destillirtes Wasser hinzu und fällt sodann mit Kochsalz. Das Bleisulfat wird vom Kochsalze nicht angegriffen. Kleine Quantitäten Blei als Nitrat sind unschädlich; auch verrückt Bleinitrat den neutralen Punkt nicht. Platin, welches mit dem Silber theilweise in Lösung geht, beeinträchtigt die Probe nicht; ebenso wenig ein kleiner Goldgehalt der Legirung. Beträgt das Gold mehr als ein Sechstel, so hält es bei der Auflösung leicht Silber zurück. Solche Legirungen schmilzt man mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers zusammen, welche man von dem gefundenen Gesammtsilbergehalte in Abzug bringt (siehe auch: güldisches Silber S. 575 ff.).

(Apparate.) Zur Ausführung der Gay-Lussac'schen Silberprobe bedarf es besonderer Apparate nicht. Die Kochsalzlösung wird man geeigneter Weise in einer Flasche mit Heberabfluss aufbewahren, welche gestattet, mit Hülfe eines Kautschukschlauches und Quetschhahnes die Pipette von unten zu füllen. Letztere muss während des Auslaufens festgeklemmt sein, weil durch Bewegung und Erschütterung die Menge der auslaufenden Flüssigkeit verändert wird. Man kann an das obere Ende der Pipette eine Kupferröhre mit zwei Hähnen ankitten, von denen der eine weit gebohrte geöffnet wird, wenn die Pipette von unten gefüllt und wenn sie entleert werden soll; der andere mit enger Bohrung ist seitlich angebracht und endet in eine fein ausgezogene Glasröhre. Durch ihn wird das Ausfliessen bis zur Marke regulirt, welchen Punkt man bei dem weiten Hahne leicht überschreitet.

Von den mannigfachen Apparaten, welche zur Aufbewahrung der Normalflüssigkeit und zur Füllung und Entleerung der Pipette angegeben worden sind, sei hier nur der von Sire in Verbindung mit der Stas'schen Pipette beschrieben (Fig. 157).

R ist der Behälter für Kochsalzlösung; durch den gut schliessenden Kork geht eine Glasröhre *T*, deren unteres Ende in gleichem Niveau steht mit dem oberen Ende einer 100 ccm-Pipette nach Stas (*p*). Oeffnet man den Hahn *r*, so fliesst die Flüssigkeit durch den kleinen Cylinder *s*, in welchem sich ein Thermometer befindet, zur Pipette und füllt dieselbe genau bis zur Spitze an. Sowohl die Flasche *R* als die Pipette *p* sind

Fig. 157.



durch geeignete Stative auf- und abwärts verstellbar. Ist die Pipette bis zur obersten Spitze gefüllt (gewöhnlich stellt man den Apparat so ein, dass einige Tropfen in das übergesteckte trichterförmige Gefäss überfliessen und die Flüssigkeit oben einen kleinen Meniscus bildet), so dreht man den Hahn *r* zu, verschliesst die Pipette mit dem Zeigefinger der linken Hand, nimmt den Gummischlauch unten bei *g* ab, führt mittelst des Schlittens *E* die Probeflasche *F* mit der Silberlösung unter die Pipette und entleert dieselbe durch Wegziehen des Fingers.

(Reagentien.) 1) Reines Kochsalz. Als solches kann man das klare Steinsalz — Sal gemmae — verwenden, aber nur solche Stücke, welche völlig durchsichtig und wasserhell sind. Aus gewöhnlichem Kochsalz kann man reines Natriumchlorid bereiten, wenn man die Lösung

zuerst mit Barytwasser versetzt, wodurch Schwefelsäure, Eisenoxyd und Magnesia gefällt werden und dann, ohne den Niederschlag zu filtriren, Natriumcarbonat in geringem Ueberschusse hinzufügt; dadurch werden Kalk und Baryt abgeschieden. Man lässt den Niederschlag in der Wärme absitzen, filtrirt und dampft zur Krystallbildung, aber nicht zur Trockne ein. Die erhaltene Salzmasse wird noch einmal umkrystallisirt, in einer Schale getrocknet, bis auf 300° erhitzt und in ein heisses Glas eingefüllt, welches durch einen Kork, der mit einer Chlorcalciumröhre versehen ist, geschlossen wird. Verwendet man das natürliche Steinsalz, so wird dasselbe zu gröblichem Pulver zerstossen und durch reine Siebe sowohl vom feinen Staube, wie von groben Stücken getrennt, ebenfalls auf etwa 300° erhitzt und wie angegeben aufbewahrt.

2) Salpetersäure. Um chlorfreie Salpetersäure zu erhalten, erhitzt Stas die käufliche Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 in einer Retorte, bis die condensirten Dämpfe keine Reaction auf Chlor geben. Will man rauchende Salpetersäure auf Chlor prüfen, so verdünne man sie vorher mit dem vier- oder fünffachen Volumen Wasser; enthält starke Salpetersäure nur Spuren von Chlor, so tritt durch Silberlösung keine Trübung ein. Die Säure, aus welcher das Chlor ausgetrieben worden ist, destillirt man, nachdem man die Vorlage gewechselt, und verdünnt das Destillat bis zu dem verlangten Grade.

Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 entchlort man nach Mohr durch Erhitzen mit Kaliumbichromat. Wenn die übergehende Säure keine Chlorreaction mehr zeigt, wird die Vorlage gewechselt und fast bis zur Trockne destillirt. Nicht zu empfehlen ist es, die Salpetersäure mit Silbernitrat zu destilliren.

3) Reines Silber. Zur Darstellung reinen Silbers, welches in Laboratorien als „typisches“ Silber verwendet werden kann, empfiehlt Stas das Silber aus ammoniakalischer Lösung durch Ammonsulfit oder durch die ammoniakalische Lösung eines Kupferoxydulsalzes zu reduciren. Geprägtes Silber oder Feinsilber des Handels wird in verdünnter kochender Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und die Salzmasse in einer Porcellanschale geschmolzen. Das Schmelzen ist nöthig, um das Platinnitrat, welches oft bei der Auflösung des Silbers gebildet wird, zu zerstören. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse in einer überschüssigen Menge sehr verdünnten Ammoniaks gelöst und 48 Stunden ruhig stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird durch ein doppeltes Papierfilter gegeben und mit destillirtem Wasser so weit verdünnt, dass sie nicht mehr als 2 Proc. ihres Gewichtes an Silber enthält. Hat man gemünztes Silber genommen, so enthält die Lösung genügend Kupfer für die folgende Reaction, weil das beim Schmelzen der Nitrate abgeschiedene Kupferoxyd durch das Ammoniak aufgenommen wird; hat man aber Feinsilber des Handels gelöst, so füge man ein in Ammoniak gelöstes Kupfersalz hinzu, welches jedoch frei von Eisen sein muss. Eisenoxydhydrat, welches dem in feiner Zertheilung gefällten

Silber beigemengt ist, kann selbst durch lange Digestion mit concentrirter Salzsäure nicht ausgezogen werden. — Das neutrale Ammonsulfit bereitet man durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefligsäure. Um die Menge Sulfit kennen zu lernen, welche nothwendig ist, um das Silber vollständig aus einer ammoniakalischen Lösung von Silber und Kupfer auszufällen, erhitzt man ein bestimmtes Volumen der Ammonsulfitlösung zum Kochen und bestimmt das Volumen der Silber- und Kupferlösung, welches durch das Salz entfärbt wird. Nachdem man so die zur Fällung des Silbers nothwendige Menge der Sulfitlösung erfahren hat, fügt man dieselbe zur Silberlösung und überlässt die Mischung in einem luftdicht verschlossenen Glasgefässe 48 Stunden der Ruhe. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kupferoxydsalz durch die Wirkung des Ammonsulfits in Kupferoxydul umgewandelt, welches die Fällung des Silbers in Form von krystallisirtem, weissgrauem, sehr glänzendem Metall bewirkt. Nach Verlauf der angegebenen Frist ist etwa der dritte Theil des Silbers gefällt. Man decantirt nun die blaue Flüssigkeit und setzt dieselbe im Wasserbade einer Temperatur von 60 bis 70° aus. Dadurch wird das Kupferoxyd vollständig zu Kupferoxydul reducirt und der Rest des Silbers in kürzester Zeit gefällt. Die Fällung ist eine vollständige, wenn genügend Ammonsulfit vorhanden ist, dass keine Blaufärbung der ammoniakalischen Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgezogen und das in der Kälte und in der Wärme gefällte Silber — jedes für sich — durch Decantation und mit ammoniakalischem Wasser gewaschen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis Baryumchlorid in dem Waschwasser keinen Niederschlag mehr erzeugt; dann lässt man das Silber noch mehrere Tage unter concentrirtem Ammoniak stehen und wäscht schliesslich mit reinem Wasser aus. Wenn die ammoniakalische Silberlösung, aus welcher das Silber gefällt wird, nicht mehr als zwei Procent Silber enthält, so färbt sich das in Berührung mit dem Metall gelassene Ammoniak auch nach mehreren Tagen nicht blau; es ist also kein Kupfer niedergeschlagen worden; wohl aber findet sich in dem Ammoniak Silber gelöst. — Um das gefällte Metall in Barren- oder Granalienform zu bringen, schmilzt man es in mit 5 Proc. seines Gewichtes an Borax, welcher 10 Proc. Natronsalpeter enthält.

2) *Bestimmung des Silbers durch Gewichtsanalyse.* Dieselbe findet bei den grossen Vorzügen der volumetrischen Methoden nur wenig Anwendung. Doch wird in den Münzen Ostindiens wegen der raschen Verdunstung der Kochsalzlösung durch die herrschende hohe Temperatur folgendes Verfahren [1]) als Münzprobe benutzt: Die salpetersaure Lösung des Silbers wird in einem Kölbchen durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen, das Kölbchen mit Wasser gefüllt, in einem glatten Tiegel umgestülpt, und, nachdem das Silberchlorid

[1]) Nach Kerl, Metallurgische Probirkunst, 2. Auflage, S. 352.

vollständig hinabgefallen, seitlich rasch weggezogen. Man giesst den grössten Theil des Wassers ab, trocknet anfangs im Wasserbade, dann bei 150 bis 170° im Luftbade und wägt das Chlorsilber noch warm. — Vorzügliche Dienste leistet gerade bei der Filtration und Bestimmung des Chlorsilbers die von Gooch angegebene Filtrirvorrichtung [1]).

3) *Elektrolytische Bestimmung des Silbers.* α) Analyse einer reinen Silberlösung. Das Silber ist geneigt, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes sich nicht in compacter Form, sondern als lockere, schwammige Masse abzuscheiden, welche beim Auswaschen leicht zu Verlusten Veranlassung giebt. Um das Silber aus salpetersaurer Lösung als fest zusammenhängenden Niederschlag zu erhalten, soll die Lösung, wie H. Fresenius und F. Bergmann gezeigt haben, nicht mehr als 0,015 bis 0,020 g Silber in 100 ccm enthalten und mit etwa 1,5 bis 3 g Salpetersäure — wasserfrei gedacht — angesäuert sein. Die Entfernung der Elektroden soll etwa 1 cm betragen und die Stärke des Stromes so bemessen sein, dass in der Stunde 100 bis 150 ccm Knallgas entwickelt werden. Der Säuregehalt von der angegebenen Stärke verhindert auch die Abscheidung von Silberhyperoxyd auf der Anode; Zusatz von Weinsäure oder Milchzucker verhindert dieselbe gleichfalls. Die Unzuträglichkeiten, welche durch die schwammige Beschaffenheit des gefällten Silbers verursacht sind, umgeht man nach einem Vorschlage Luckow's dadurch, dass man die Fällung in einer Platinschale vornimmt, in welche man einige Tropfen Quecksilber gebracht hat. Schale und Quecksilber werden zusammen gewogen und dienen als Kathode, während als Anode eine Platinspirale oder eine Platinscheibe, welche an einem starken Platindrahte angenietet ist, zur Verwendung gelangt. Wenn die Lösung in die Schale gebracht ist, und nach dem Schlusse des Stromes die Ausfällung des Silbers beginnt, breitet sich das Quecksilber in dünner glänzender Schicht über den Boden der Schale aus und amalgamirt das Silber. Das fest haftende Amalgam lässt sich auswaschen, ohne dass Verluste zu fürchten sind.

Leicht gelingt auch die Reduction des Chlorsilbers durch Elektrolyse. Luckow bringt das feuchte Chlorid in die als Kathode dienende Platinschale, übergiesst dasselbe mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure und taucht einen starken Platindraht als Anode in die Säure. Die Reduction vollzieht sich rasch, und das Silber bildet eine schwammartige zusammenhängende Masse, welche gut gewaschen und scharf getrocknet werden muss, um Säure und Feuchtigkeit bis auf die letzten Spuren zu entfernen.

β) Analyse einer Silberlösung, welche ausser Silber andere Metalle enthält. Kiliani [2]) hat gezeigt, dass auch die Trennung des

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 19, 333.
[2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1883, S. 375 u. 399.

Silbers von Kupfer, Blei u. a. auf elektrolytischem Wege möglich ist, wenn die Stromstärke so regulirt wird, dass zwar die Silberlösung, nicht aber die Kupferlösung zersetzt wird. Nach erfolgter Abscheidung des Silbers kann aus derselben Lösung das Kupfer elektrolytisch gefällt werden.

Die elektrolytische Bestimmungsweise des Silbers ist gegenüber den beschriebenen volumetrischen Methoden, welche bei leichter Ausführbarkeit grösste Genauigkeit darbieten, bislang wenig in Aufnahme gekommen. Wenn dieselbe auch einen Vorzug gegenüber der trockenen Probe insofern besitzt, als sie den Silbergehalt ohne Verlust durch Capellenraub anzugeben vermag, so wird dieser Vorzug doch durch die Nothwendigkeit gemindert, mit einem beträchtlichen Volumen von Lösungen zu arbeiten (z. B. bei nicht sehr reichen Bleierzen), wie auch durch die Schwierigkeit, die Wägung grösserer Schalen, welche als Kathoden dienen, mit derjenigen Sicherheit und Genauigkeit auszuführen, welche die Wägung kleiner Metallkörner auf der Feinkornwage gestattet und welche unbedingt gefordert werden muss.

Erzeugniss. Silber. Zur Prüfung des Silbers auf Reinheit löst man dasselbe in Salpetersäure, wobei kein Rückstand — Gold, Oxyde des Zinns oder Antimons — bleiben darf. Die Lösung soll beim Uebersättigen mit Ammonhydroxyd klar bleiben und keine Färbung (Kupfer) zeigen; die ammoniakalische Lösung darf nach Ausfällung des Silbers durch Salzsäure keinen nicht zu verflüchtigenden Rückstand hinterlassen. Ein durch Ammonhydroxyd entstehender weisser Niederschlag deutet auf Blei, Wismuth oder Quecksilber; der Rückstand, welcher nach Ausfällung des Silbers aus der ammoniakalischen Lösung und nach dem Verflüchtigen der Ammoniaksalze hinterbleibt, kann aus Zink und Cadmium bestehen.

Zum Nachweis der Verunreinigungen des Silbers löst man zweckmässig eine grössere Menge desselben in Salpetersäure auf, filtrirt oder decantirt von einem ungelösten Rückstande, dampft die Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne und schmilzt das Nitrat anhaltend auf einem Gasofen. Die Nitrate der dem Silber beigemengten Metalle werden zersetzt und hinterbleiben beim Auflösen der Schmelze in Wasser, theils als Oxyde, theils metallisch, wie Platin und Platinmetalle. Das Platin fehlt selten gänzlich im Silber, wenn man auch zur Entdeckung desselben grössere Gewichtsmengen Silber in Arbeit nehmen muss. Immerhin enthalten nach H. Rössler [1]) manche Blicksilber so viel Palladium, dass sie mit Salpetersäure gelbe Lösungen geben. Stas hat in französischem Münzsilber auch Eisen, Nickel und Spuren von Kobalt beobachtet. — Von sehr unvortheilhaftem Einfluss auf die Eigenschaften des Silbers ist ein, wenn auch nur sehr geringer Gehalt an Wismuth. Da sich

[1]) Liebig's Annalen, 180, 240.

dasselbe aus wismuthhaltigen Bleien beim Abtreiben in der Metallmasse anreichert und erst zuletzt aus dem Silber entfernt wird, so liegt die Gefahr dieser Verunreinigung nicht ferne.

Auch Selen wurde von H. Rössler[1]) und H. Debray[2]) im Silber beobachtet. Der letztere verfährt zur Entdeckung desselben auf folgende Weise. Er löst 100 g Silber in der Wärme in Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3, trennt die Lösung von etwa ausgeschiedenem Golde und fällt das Silber mit Salzsäure. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung dampft er auf dem Wasserbade zur Trockne, kocht den Rückstand einige Zeit mit Salzsäure, um die Selensäure zu Selenigsäure zu reduciren und weist dieselbe sodann mit Schwefligsäure nach.

Ein geringer Schwefelgehalt des Silbers wird durch Behandlung des Silbers im Chlorstrome nachgewiesen.

Um silberähnliche Legirungen von Silber zu unterscheiden, reibt man dieselben auf dem Probirsteine und benetzt die Striche mit Salpetersäure. Wenn dieselben ohne Trübung verschwinden, bringt man auf die nasse Stelle etwas Salzsäure, welche durch eine käsige Trübung oder bei sehr schwacher Versilberung durch einen öligen Schimmer die Gegenwart von Silber anzeigt.

Versilberte Waaren zeigen nach dem Betupfen mit einer Mischung gleicher Theile Kaliumbichromat und reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,25 einen rothen Fleck. — Zur Erkennung einer leichten Versilberung soll man nach Finkener den mit Alkohol und Aether gereinigten Gegenstand mit einem Tropfen einer etwa 1,5 procentigen Lösung von Zweifach-Schwefelnatrium betupfen. Nach einer Einwirkung von 10 Minuten spült man den Tropfen mit Wasser weg. Ist der Gegenstand versilbert, so hat der Tropfen einen vollen, runden, stahlgrauen Fleck erzeugt. Andere weisse Metalle und Legirungen, mit Ausnahme des verquickten Kupfers geben bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht; es tritt höchstens am Rande des Tropfens ein Ring auf. Das verquickte Kupfer wird durch einen Tropfen Schwefelnatrium schneller gefärbt und matter schwarz als Silber. Die Probe ist so empfindlich, dass der Fleck auch bei einer so dünnen Versilberung bewirkt wird, dass unter derselben die ursprüngliche Farbe des Gegenstandes durchscheint. Zur Bereitung des Zweifach-Schwefelnatriums werden 30 g krystallisirtes Schwefelnatrium, 10 ccm Wasser und 4,2 g Schwefelblumen etwa 10 Minuten zum Kochen erhitzt und nach erfolgter Lösung des Schwefels auf 1 Liter verdünnt.

Silberlegirungen. *Silber und Kupfer.* Karmarsch[3]) ermittelt in Silberkupferlegirungen, wie z. B. Münzen, das Legirungs-

[1]) A. a. O.
[2]) Compt. rend. 82, 1156.
[3]) Dingler, pol. Journ. 224, 565.

verhältniss aus dem Volumgewicht der Legirung nach der Formel $\frac{L-8{,}833}{0{,}0016474} = n$, in welcher L das Volumgewicht bedeutet. Die Methode erfordert eine sehr scharfe Bestimmung des specifischen Gewichts der Legirung.

Der Kupfergehalt einer solchen Legirung wird nach Ausfällung des Silbers mit Salzsäure nach einer der früher beschriebenen Methoden im Filtrate ermittelt.

Silber und Gold. Siehe S. 575 ff.

Silber und Quecksilber (Amalgam). Man bestimmt das Quecksilber aus dem Glühverluste und das Silber im geglühten Rückstande nach Volhard. Oder man löst die Legirung in starker Salpetersäure, zuletzt unter Erhitzen bis zum Sieden und fällt aus der kalten und verdünnten Lösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure, welche nicht in grossem Ueberschusse zugegeben werden soll. Da das Silberchlorid etwas basisches Quecksilbernitrat eingeschlossen enthält, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und erhitzt das Silberchlorid mit etwas Salzsäure und Salpetersäure, verdünnt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet man das Quecksilber nach S. 632 ab.

Silber und Blei. Die beiden Metalle werden aus stark verdünnten salpetersauren Lösungen durch Salzsäure getrennt und das Chlorsilber anhaltend ausgewaschen. Besser eignet sich zur Trennung das Verhalten der beiden Metalle gegen Cyankalium. Man neutralisirt die salpetersaure Lösung nahezu mit Natriumcarbonat und versetzt mit Cyankalium im Ueberschusse. Das Silber geht als Doppelsalz in Lösung, während Blei ungelöst hinterbleibt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Salpetersäure gelöst und in Sulfat verwandelt. Aus dem Filtrate scheidet man das Cyansilber mit stark verdünnter Salpetersäure aus und wägt es entweder auf getrocknetem Filter oder löst es in stärkerer Salpetersäure und titrirt.

Um sehr kleine Mengen Blei im Silber zu bestimmen, bedienen sich W. Eliot und F. H. Storer[1]) folgenden Verfahrens: Die kalte Lösung der Nitrate wird mit Ammonhydroxyd übersättigt, der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt und mit Salmiak gefällt. Das Chlorblei wird, neben einer geringen Menge Chlorsilber, durch das Ammoniumnitrat in Lösung erhalten. Das Filtrat vom Chlorsilber wird in einer Porcellanschale stark eingedampft und dann in einem grösseren Becherglase oder in einer Kochflasche erhitzt, bis sämmtliches Ammoniumnitrat zersetzt ist. Der Rückstand wird mit heissem Wasser und etwas Salpetersäure in eine Porcellanschale gespült und mit einem Ueberschusse von bleifreier Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die freie Schwefelsäure völlig ausgetrieben ist. Letzteres ist nöthig, um

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 389.

etwa vorhandenes Goldsalz zu zersetzen. Der Rückstand wird zur Trennung des beigemengten Kupfersulfats mit Wasser behandelt, sodann mit etwas Schwefelsäure stehen gelassen, nach 48 Stunden wird der Absatz von Bleisulfat und metallischem Gold auf einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Alkohol ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage wird mit einer Lösung von reinem Mononatriumcarbonat zwei Tage digerirt, nach Entfernung der Lösung mit Salpetersäure behandelt und das Blei in der Lösung durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt. Zur Controle kann man auch in der Lösung des Natriumcarbonats, welches zur Digestion gedient hat, eine Schwefelsäurebestimmung vornehmen.

6) Gold.

Uebersicht. Da Gold ein fast steter Begleiter des Silbers in silberhaltigen Erzen ist und bei den Schmelzprocessen gemeinsam mit dem Silber und mit demselben legirt gewonnen wird, so sind alle trockenen Proben, welche den Gehalt des Erzes an Silber ergeben, zugleich auch Proben auf Gold; es erübrigt zuletzt nur die Scheidung der beiden Edelmetalle.

Dieselben Methoden finden auch Anwendung auf die Werthbestimmung Gold führender Sande, Quarze und Kiese; doch bestehen ausserdem besondere Probeverfahren, um den Goldgehalt der letztgenannten Rohstoffe zu ermitteln. Der hohe Werth, welchen dieses Metall besitzt, bringt es mit sich, dass noch geringere Mengen als beim Silber berücksichtigt und mit Genauigkeit bestimmt werden müssen, und dass auch der Feingehalt des Erzeugnisses selbst und der Legirungen mit grosser Sorgfalt zu prüfen ist.

Rohstoff und **Betrieb. Prüfung von goldhaltigen Kiesen, Quarzen, Abbränden.** *Uebersicht.* An Orten, wo goldhaltige Quarze und Kiese gewonnen werden, sucht man sich durch eine rohe Annäherungsprobe von der Gewinnungswürdigkeit des Rohmaterials zu überzeugen, oder über die zu erhoffende Ausbeute an Mühlgold einen Anhalt zu gewinnen. Es sind zu diesem Behufe Verwaschungsproben und Amalgamationsproben im Gebrauche, über welche Kerl's Probirkunde, 2. Auflage, S. 354 ff. Näheres berichtet.

Qualitativer Nachweis des Goldes. Ein Verfahren, die Anwesenheit von Gold in Kiesen qualitativ nachzuweisen, ist von Lewis Thompson [1]) angegeben. In einen Tiegel oder eine Tasse aus Porcellan bringt man einige Tropfen Quecksilber und legt dann ein durchbohrtes Kartenblatt in die Schale, so dass es in der halben Tiefe ein-

[1]) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie, 3, 493.

gezwängt ist. Auf die Durchbohrung giebt man ein Stückchen des zu untersuchenden frisch gebrochenen Kieses und nähert das Kartenblatt so weit dem Quecksilber, dass der Kies sich nur noch in geringer Entfernung von demselben befindet. Man stellt nun das Gefäss etwa eine halbe Stunde lang an einen warmen Ort und betrachtet dann die Oberfläche des Kieses mit der Loupe. Finden sich Goldtheilchen in dem Kiese, so werden diese eine weisse Farbe angenommen haben. Reibt man die Oberfläche mit einem Pinsel oder einem Federbarte, so erscheint das Gold spiegelglänzend, während der übrige Kies unverändert ist.

Bestimmung des Goldes. a) Ansiedeprobe. Dieselbe eignet sich für Schwefel- und Arsenkiese, überhaupt für Golderze jeder Art; für die Ausführung gelten dieselben Vorschriften, welche beim Silber S. 549 gegeben sind. Die Grösse der Einwage wird durch die Reichhaltigkeit des Probematerials bedingt. Weil der hohe Preis des Goldes noch sehr arme Erze gewinnungswürdig macht, so wägt man eine grosse Anzahl Proben (20 und mehr, jede zu 2,5 bis 5 g) ein, siedet dieselben an, verschlackt mehrere der erhaltenen Bleikönige zusammen und concentrirt dieselben schliesslich zu einem Könige, welcher dann abgetrieben wird. Man wählt die Zahl der Proben so, dass das resultirende Gold-Silberkorn nicht unter 0,05 g wiege; dasselbe muss auf nassem Wege geschieden werden.

b) Tuten- oder Tiegelschmelzprobe. Dieselbe wird mit Vortheil gewählt, wenn man ärmere, erdige oder oxydische Erze, wie Goldquarze, goldhaltige Brauneisensteine, Schlacken und Krätzen (namentlich solche, welche Kohle enthalten) zu probiren hat. Goldhaltige Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen müssen für die Tiegelschmelzprobe zuvor geröstet werden. Dies geschieht entweder auf Röstscherben in der Muffel oder bei ganz armen Geschicken in Posten von 0,5 bis 1 kg auf einem Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern, welches mit Röthel oder Kreide überstrichen ist und über einem Windofen erhitzt wird. Plattner röstete 500 g goldarme Kiese auf die beschriebene Art, beschickte das Röstgut mit 500 g völlig goldfreiem, feingekörntem Probirblei und den nöthigen Verschlackungsmitteln (125 g schwarzem Fluss und 125 bis 250 g Glas) und schmolz das Gemenge im bedeckten hessischen Tiegel zwei Stunden im Windofenfeuer. Das gewonnene silber- und goldhaltige Blei wurde zerschnitten, sammt den ausgeschiedenen Steintheilchen — von nicht völlig abgerösteten Schwefelmetallen stammend — auf Ansiedescherben vertheilt und in der Muffel verschlackt; die Bleikönige wurden vereinigt und auf der Capelle abgetrieben.

Von reicheren Goldquarzen mengt man nach Kerl 50 g mit 100 bis 120 g Glätte (120 bis 150 g reinem Bleiweiss) und 6 bis 8 g Kohlenpulver und schmilzt das Ganze, mit 70 g wasserfreier Soda gemischt, in einem glattwandigen Tiegel in starkem Windofenfeuer etwa eine halbe Stunde lang. Von goldarmen Sanden (Flusssanden) werden Mengen bis

0,5 kg eingewogen, mit Potasche, Soda und Borax gemischt, die Mischung wird mit einer dem geringeren Goldgehalte entsprechenden Quantität Kornblei bestreut und unter Kochsalzdecke niedergeschmolzen.

Das Abtreiben der goldhaltigen Bleie geschieht ebenso wie das der silberhaltigen Werkbleie; das Blicken lässt man aber wegen des höheren Schmelzpunktes des Goldes bei höherer Temperatur erfolgen, so dass die anfangs gebildete Federglätte wieder schmilzt.

c) Combinirte trockene und nasse Proben. I. Verfahren. Plattner hat für sehr arme kiesige und blendige Erze und Hüttenproducte, welche das Gold in sehr feiner Vertheilung enthalten, ein Verfahren angegeben, welches den Goldgehalt mit grosser Genauigkeit zu bestimmen erlaubt. 50 bis 200 g Probirgut werden auf einem (mit Thonwasser mehrmals bestrichenen) Eisenbleche mit aufgebogenen Rändern völlig abgeröstet, aufgerieben und in einer Porcellanschale mit Wasser gleichmässig durchfeuchtet, so dass die Masse locker und für einen Gasstrom durchlässig bleibt. Das geröstete Erz füllt man in einen engen Glascylinder (60 mm weit und 200 bis 250 mm hoch), welcher nahe dem Boden mit einem Tubus versehen ist, in welchem ein durchbohrter Kork mit Glasröhre steckt. Auf dem Boden des Cylinders, bis über den Tubus ragend, liegt eine Schicht gröberer Quarzstückchen, welche mit feinerem Quarzsande überdeckt sind und als Filter wirken. Durch den Tubus leitet man einen Strom Chlorgas, welches beim Durchstreichen einer mit Braunsteinstückchen gefüllten U-Röhre von mitgerissener Salzsäure befreit und darauf mit Wasser gewaschen worden ist. Der Chlorstrom verdrängt beim Aufsteigen die Luft aus dem Erze, welches gleichmässig ohne grössere Zwischenräume den Cylinder erfüllen muss. Sobald das Chlorgas über dem Erze austritt, lässt man den Strom noch etwa eine Stunde langsam hindurchstreichen. Der Cylinder ist oben mit Kautschuk überbunden, in welchem eine gebogene Glasröhre steckt, durch die das überschüssige Chlor in einen Absorptionsapparat (siehe S. 509) geleitet wird. Man unterbricht die Zuleitung des Gases, verschliesst den Tubus mit einem Quetschhahne, lässt den Cylinder einige Zeit stehen, um die Wirkung des Chlors zu vervollständigen, giesst dann heisses Wasser in kleineren Antheilen auf und lässt die Goldlösung aus dem unteren Rohre in eine Schale oder ein Becherglas ablaufen. Das Nachgiessen von Wasser wird so lange fortgesetzt, bis es unten farblos abläuft. Die Goldlösung versetzt man mit Eisenvitriol und etwas Salzsäure, lässt das ausgeschiedene Gold in der Wärme absitzen und filtrirt. Das Filter wird eingeäschert, der Rückstand mit 5 bis 10 g Kornblei angesotten und der Bleikönig abgetrieben.

Zum Gelingen dieser Probe ist eine möglichst vollständige Abröstung des Erzes unerlässliche Bedingung. Findet das Chlor ausser metallischem Golde noch Schwefel- und Arsenmetalle, so verbindet es sich auch mit diesen und verzögert das Ende der Chlorirung. Führt dasselbe Dämpfe von Salzsäure mit sich, so entwickeln diese aus noch vorhan-

denen Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff, welcher das schon gebildete Goldchlorid wieder in Schwefelgold umwandelt und Verluste verursacht. — Ein grösserer Silbergehalt der Erze ist dem vollständigen Ausbringen des Goldes hinderlich, weil auch Chlorsilber entsteht, welches das Gold umhüllt.

Ist die Menge des ausgezogenen und gefällten Goldes sehr gering, so ist es empfehlenswerth, das Abtreiben desselben vor dem Löthrohre vorzunehmen. (Siehe Plattner, Löthrohrprobirkunst, herausgegeben von Richter, 5. Auflage, S. 537.)

II. Verfahren. Reine Kiese oder sehr kiesige Erze und geschwefelte Hüttenproducte (Rohsteine etc.), welche wenig Silber, aber einen Goldgehalt nicht unter 0,1 Proc. besitzen, probirt man nach Plattner[1]) nach folgendem Verfahren. 10 bis 15 g der feingeriebenen Probe werden ohne Zusatz von kohliger Substanz auf Röstscherben völlig abgeröstet, so dass kein Geruch von Schwefligsäure sich mehr entwickelt. Zur Sicherheit wird die geröstete Probe zerrieben und nochmals unter Luftzutritt und Umrühren mit eisernem Spatel erhitzt. Das todtgeröstete Probegut wird in einer Porcellanschale mit starker Salzsäure unter mässigem Erwärmen behandelt, bis alle Oxyde sich lösen und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in der Wärme mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, um die löslichen Chloride von dem Golde, dem Chlorsilber und den unlöslichen Erden zu trennen; vorher hat man eine Lösung von Eisenvitriol hinzugesetzt, damit durch die Einwirkung von Salzsäure auf etwa vorhandenes Manganoxyd keine Chlorentwickelung und damit eine Lösung des Goldes eintreten kann. Nachdem ein Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die klare Lösung ab, giebt den gesammten Rückstand auf ein Filter, wäscht aus und trocknet. Das verkohlte Filter sammt Inhalt wird mit 20 bis 30 g Probirblei angesotten und das Werkblei auf Korn abgetrieben. Enthält das Erz auch Silber, so befindet sich dasselbe als Chlorsilber im Rückstande und wird mit dem Golde legirt erhalten.

Die Scheidung von Gold und Silber in den ausgebrachten Körnern geschieht durch Salpetersäure. Damit dieselbe eine vollkommene sei, ist es erforderlich, dass das Silber mindestens die dreifache Menge des Goldes betrage. Ueber das Mengenverhältniss der beiden belehrt entweder schon die Farbe, oder das Verhalten des Korns beim Erwärmen mit Salpetersäure. Zerfällt das ausgeplattete Korn, wenn es mit Säure vom specif. Gew. 1,19 im Porcellanschälchen erwärmt wird, so ist Silber im Ueberschusse vorhanden. Man kocht dann so lange, bis die Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hat, decantirt die Lösung von dem als schwärzliches Pulver ausgeschiedenem Golde mit aller Vorsicht, um Verlusten vorzubeugen, wäscht mehrmals mit kochendem Wasser, trocknet und glüht stark in dem Schälchen oder einem Thontiegelchen. Das aus-

[1]) Löthrohrprobirkunst, 5. Aufl., bearbeitet von Prof. Dr. Th. Richter, S. 536.

geschiedene Gold schwindet dadurch beträchtlich und frittet zusammen; es wird auf der Kornwage ausgewogen. — Zerfällt das Plättchen nicht, so ist dadurch angezeigt, dass Silber und Gold im Korne entweder im Verhältnisse von 1 : 3 stehen, oder dass der Goldgehalt noch höher sei. In diesem Falle wird das Plättchen, nachdem man es mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, mit der dreifachen Menge Silber in ein Bleiblech gewickelt und auf der Capelle abgetrieben; das ausgeplattete Korn wird mit Salpetersäure (specif. Gew. 1,19) behandelt. (Siehe unten, Scheidung durch die Quart.)

Auch in den eigentlichen Golderzen (Tellurgold, Goldquarze) pflegt das Gold von Silber begleitet zu sein, aber in den daraus erhaltenen Metallkörnern zu überwiegen; die Körner aus güldischen Silbererzen enthalten dagegen Gold meist nur in untergeordneten Gewichtsmengen.

Goldhaltige Legirungen. (Goldscheidung.) Uebersicht. Die gewöhnlichsten Legirungen, in welchen das Gold im Handel und im Gebrauche vorkommt, sind die mit Silber, Kupfer, Quecksilber und Blei. Um den Goldgehalt derselben zu ermitteln, werden die begleitenden unedlen Metalle mit Blei abgetrieben und das güldische Silberkorn oder silberhaltige Goldkorn mit Säure, gewöhnlich Salpetersäure, geschieden. Damit das Silber aus dem Golde vollständig ausgelöst werde, muss sein Gewicht mindestens das $2^1/_2$- oder 3fache des Goldes betragen; bei diesem Verhältnisse der beiden Metalle bleibt das Gold in zusammenhängender Form zurück. Ist in der Legirung das Verhältniss des Silbers zum Golde kleiner als 2,5 : 1, so muss durch zugewogenes Silber dieses Verhältniss hergestellt werden. Es bedarf sonach einer Vorprobe, um über das zwischen dem Gold- und Silbergehalte der Legirung bestehende Verhältniss Aufschluss zu erhalten. Nur bei den Münzen ist eine solche Vorprobe unnöthig, weil ihr Goldgehalt gesetzlich festgestellt ist, und sie nur mit Kupfer legirt sind.

Als Vorprobe dient bei kupferfreien Gold-Silber-Legirungen die Schätzung nach der Farbe der Legirung. Man bedient sich zum Vergleiche einer Reihe Musterkörner von bestimmtem Gehalte, welche in den Vertiefungen eines passenden Etuis aufbewahrt werden, oder man vergleicht den Strich, welchen die Legirung auf dem Probirsteine giebt, mit dem Striche einer Anzahl Probirnadeln von bekanntem Legirungsverhältnisse. Die sicherste Vorprobe ist, die Legirung (0,250 g) mit der dreifachen Menge Silber und der drei- bis vierfachen Menge Bleies bei kupferfreien Mischungen, mit der 32fachen Menge Bleies bei kupferhaltigen, auf der Capelle abzutreiben und das erhaltene Korn nach dem Ausplatten mit Salpetersäure zu scheiden. Man verfährt dabei, wie oben beschrieben worden ist, und wägt das in zusammenhängendem oder pulverigem Zustande erhaltene Gold; das Gewicht desselben von demjenigen der angewandten Legirung abgezogen, ergiebt den Silbergehalt. Bei kupferhaltigen Legirungen wägt man das beim Abtreiben

erhaltene Gold-Silberkorn; die Differenz zwischen dem Gewichte desselben und dem der eingewogenen Legirung und Silber zeigt den Kupfergehalt der Legirung (einschliesslich des Silberverlustes durch Capellenraub) an.

Röllchenprobe, Scheidung durch die Quart. Ist durch die Vorprobe dargethan, dass das Gewicht des Silbers in der Legirung nur das Dreifache des Goldes oder noch weniger beträgt, so erfolgt die Ermittelung des Goldgehaltes durch die seit langer Zeit übliche Quartation, welche durch die Arbeiten von Kandelhardt vervollkommnet worden ist. Nach den Vorschriften desselben werden auch die Proben auf deutschen Münzen ausgeführt.

Die Legirungen werden entweder granulirt oder ausgeplattet und zerschnitten eingewogen. Hat man die Probe mit Goldsilberkörnern vorzunehmen, welche beim Probiren von Erzen oder Gekrätzen erhalten worden sind, so wähle man nur die fehlerlosen (nicht mit Bleisack versehenen etc.) aus. — Man wäge zur Probe 0,250 g doppelt und jedesmal unter Umschalen ein; liegen Aushiebe von unten und oben vor, so nimmt man 0,250 g von jedem. (Für Goldproben gilt als Einheit des Gewichtes auch $^1/_2$ g in 1000 Theile getheilt; 0,250 g sind sonach 500 Tausendtheile des Probirgewichtes.) Die Probirwage muss bei dieser Belastung mindestens noch 0,1 mg durch deutlichen Ausschlag zu erkennen geben. Nach dem Ergebnisse der Vorprobe berechnet man diejenige Menge Silber, mit welcher die Legirung beschickt werden muss, damit im resultirenden Metallkorne das Silber die $2^1/_2$fache Menge des Goldes betrage; man giebt dieselbe zu der Legirung in ein kleines Skarnitzel aus Bleiblech oder dünnstem Briefpapier. Das Silber muss goldfrei sein und wird am bequemsten in der Form kleiner Granalien angewendet. Zur Aufnahme der abgewogenen Proben dient ein Brett mit quadratischen Vertiefungen. Das Probirblei wird nicht gekörnt, sondern in ganzen Stücken angewendet. Die Menge desselben, welche zur Beschickung gewählt werden muss, ist von der Zusammensetzung der Legirung abhängig; denn das Kupfer lässt sich aus seiner Verbindung mit dem Golde weit schwieriger abscheiden, als aus der Legirung mit Silber und es bedarf stärkerer Bleimengen, um diesen Widerstand zu überwinden. Man beschickt feines Gold mit acht Bleischweren [1]) (d. i. der achtfachen Menge Blei); Goldkupferlegirungen:

mit	980	bis	920	Tausendtheilen	mit	12 Bleischweren	(3 g)
„	920	„	875	„	„	16 „	(4 „)
„	875	„	750	„	„	20 „	(5 „)
„	750	„	600	„	„	24 „	(6 „)
„	600	„	350	„	„	28 „	(7 „)
„	350	„	0	„	„	32 „	(8 „)

Zum Abtreiben der Goldlegirungen eignet sich am besten der sogenannte Pariser Ofen. Man bringt denselben auf möglichst hohe

[1]) Siehe Kerl, 2. Auflage, 396.

Temperatur, setzt das Blei auf die im hinteren Theile der Muffel stehenden sehr heissen Capellen, treibt bei geschlossener Mündung an, setzt die Skarnitzel mit der Beschickung auf das Bleibad, schliesst die Muffel wieder, zieht die Capellen, sobald das Treiben wieder eingetreten ist, in die vordere Hälfte der Muffel, treibt daselbst etwa zwei Drittel des Bleies ab und schiebt die Capellen wieder zurück, um bei hoher Temperatur abblicken zu lassen. Der Ofen muss so vorgerichtet sein, dass während der Operation ein Nachschüren nicht nöthig ist. Dasselbe wirkt nachtheilig durch die anfänglich eintretende Temperaturerniedrigung, welche ein vorzeitiges Erstarren (Erfrieren) des Kornes zur Folge haben kann. Zuletzt ist auch jede Bewegung oder Erschütterung der Capellen vor beendetem Abblicken zu vermeiden. Das Korn soll sofort erstarren, wenn das letzte Blicken vorüber ist. Um das Korn dehnbar zu erhalten, zieht man die Capellen sehr langsam aus der Muffel.

Die Goldproben verlangen, namentlich bei grösseren Kupfergehalten, eine höhere Temperatur zum Abtreiben als die Silberproben; eine Bildung von Federglätte soll daher nicht eintreten. Die Körner werden mit der Kornzange ausgestochen, zusammengedrückt, sauber abgebürstet und auf der Capelle in der Muffel oder vor dem Löthrohre ausgeglüht. Nach dem Erkalten werden sie auf einem polirten Ambos mit einem polirten Hammer oder mit Hülfe eines kleinen Walzwerkes gleichmässig zu etwa $^1/_3$ mm dicken Scheiben ausgeplättet, und auf umgekippter Capelle oder vor dem Löthrohre zu schwachem Rothglühen erhitzt; stärkeres Glühen lässt sie leicht blasig werden. Damit die Scheiben nicht Kantenrisse bekommen, unterbricht man das Hämmern mehrmals und glüht jedesmal die Bleche. Schliesslich rollt man dieselben zwischen den Fingern über einem starken Drahte oder einer Spitzzange lose zusammen und glüht nochmals gelinde, um etwa von den Fingern herrührendes Fett zu zerstören. Die Röllchen bringt man in birnenförmige, langhalsige Glaskölbchen, — Goldsolutionskölbchen — (in jedes Kölbchen eine oder zwei, Probe und Gegenprobe), giebt so viel reine, völlig chlorfreie Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 hinzu, dass der Bauch des Kölbchens halb gefüllt erscheint und erhitzt zum Kochen, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Man giesst dann die Lösung ab und kocht noch zweimal mit stärkerer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30, so dass jedesmal die Säure 10 Minuten im Sieden erhalten wird. Um das Stossen zu vermeiden, welches beim Kochen mit der starken Säure leicht eintritt, wirft man in jedes Kölbchen ein Splitterchen Holzkohle oder ein gut verkohltes Pfeffer- oder Wickenkorn. Nach beendetem Kochen giesst man die Säure ab, füllt den Kolben dreimal über die Hälfte mit heissem Wasser, welches man so eingiesst, dass die Wände des Gefässes gut abgespült werden, füllt das Kölbchen nach dem dritten Male ganz mit kaltem Wasser, stülpt über die Mündung desselben ein innen glattes Thontiegelchen oder ein Porcellanschälchen, kippt den Kolben langsam um, so dass das Röllchen in den Tiegel gleitet und zieht den Kolben seitlich mit Vorsicht weg. Das überschüssige Wasser giesst

man vom Golde ab, trocknet die Tiegel über einer heissen Platte und erhitzt sie im hinteren Theile der Muffel oder über der Lampe zur Gelbgluth, wodurch die Röllchen sintern, an Volumen bedeutend schwinden und die Farbe des Goldes und matten Glanz annehmen. Man wägt die Röllchen bis auf 0,1 mg ($^1/_{10}$ Tausendtheile) aus. Probe und Gegenprobe sollen genau übereinstimmend gefunden werden, wenn sie nicht von verschiedenen Aushieben genommen sind.

Bei dieser Probe entsteht ein Goldverlust beim Abtreiben theils durch Capellenraub, theils durch Verflüchtigen von Gold, welcher mit der Menge des Bleies, indirect aber mit der Menge des Kupfers steigt. Derselbe ist ferner abhängig von der Grösse des Goldkornes, indem grössere Körner geringere Verluste erleiden, und von dem Verhältnisse des Silbers zum Golde, weil ein grösserer Silbergehalt einen wachsenden Schutz des Goldes bildet. Diese Goldverluste werden zum Theil ausgeglichen dadurch, dass das Gold etwas Silber zurückhält. Dieser Silberrückhalt ist aber nicht unter allen Umständen ein gleicher und vermag bisweilen den Goldverlust bedeutend zu übersteigen, so z. B. wenn das Silber mehr als das $2^1/_2$fache des Goldes beträgt oder wenn man nicht so scharf auskocht, wie die Vorschrift von Kandelhardt verlangt.

Ein geringer Platingehalt macht das Korn rauh und krystallinisch, beeinträchtigt aber das Resultat nicht, da Platin mit dem Silber durch Salpetersäure gelöst wird. Grösserer Platingehalt bedingt graue Farbe des Korns und ertheilt auch dem Goldröllchen eine gelbgraue Färbung. Man muss in solchem Falle das Gold mehrmals mit dem dreifachen Silbergewichte und etwas Blei abtreiben und beim Scheiden etwas länger mit Salpetersäure kochen, bis das Goldröllchen ein constantes Gewicht angenommen hat. — Iridium und Rhodium geben sich durch schwarze Punkte auf dem Goldsilberkorne und den Röllchen zu erkennen. Löst man das Gold in Königswasser, so bleibt das Iridium zurück und wird auf dem Filter gesammelt und bestimmt.

Man erkennt aus dem Vorhergehenden, dass die Goldprobe der Sicherheit und Schärfe entbehrt, welche der Silberprobe in so hohem Grade eigen ist. Die Ergebnisse derselben sind nur dann übereinstimmend und unter einander vergleichbar, wenn sie nach einem, bis in das Kleinste identischen Verfahren gewonnen sind. Deshalb bedarf es auch einer Uebereinkunft zur Feststellung der Bedingungen, unter welchen die Probe als Handelsprobe gültig sein soll.

Um das Auskochen der Röllchen zu einer bequemeren und weniger zeitraubenden Arbeit zu machen, ist für Laboratorien, in welchen viele Goldproben zu gleicher Zeit zu machen sind, von Johnson, Matthey und Comp. in London ein Platinapparat construirt worden, von welchem Kerl (2. Aufl., S. 374) und Balling (Probirkunde S. 345) Abbildungen und Beschreibung bieten.

Statt der Salpetersäure kann auch concentrirte Schwefelsäure zum Scheiden verwendet werden. Man muss alsdann dem ersten Auskochen

ein zweites mit nicht zu verdünnter Säure folgen lassen, um das Silbersulfat, welches in Wasser schwer löslich ist, zu entfernen. Wegen des hohen Siedepunktes der Schwefelsäure wird das Gold dichter und sogleich mit der natürlichen Goldfarbe erhalten; doch vermag die Schwefelsäure Platin und etwa vorhandene geringe Bleimengen nicht zu entfernen.

Staubprobe. Beträgt die Menge des Silbers im Goldsilberkorne mehr als das Dreifache des Goldes, so wird letzteres beim Scheiden nicht in zusammenhängender Form, sondern als Staub erhalten. Die Scheidung und das Auswaschen des Goldes kann im Kölbchen ebenso vorgenommen werden, wie bei der Röllchenprobe. Beträgt die Menge des Goldes nur den achten Theil des Silbers oder noch weniger, so genügt ein einmaliges Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.; ein grösserer Goldgehalt erheischt eine Wiederholung des Auskochens mit stärkerer Säure. Hat man den Kolben mit Wasser gefüllt, so stülpt man einen Porcellantiegel über die Mündung, kippt um, und wartet, bis sich sämmtliches Gold auf dem Boden abgesetzt hat; dann streift man mit der Mündung des Kölbchens vorsichtig an der Wand des Tiegels herauf, um den Goldstaub nicht aufzurühren und entfernt denselben über den Rand des Tiegels über einer unterstehenden Schale, die das Wasser aufnimmt. Vortheilhafter ist es, die Scheidung solcher Goldsilberkörner in kleinen Porcellanschälchen (Plattner's Goldscheideschälchen) vorzunehmen, welche während des Kochens mit einem Uhrglase bedeckt werden. Man entfernt das über dem Golde stehende Wasser, trocknet auf einer heissen Platte, bringt das Gold in ein Tiegelchen und glüht in der Muffel oder über einer Lampe, bis der Goldstaub zusammen gesintert ist und mit der natürlichen Metallfarbe erscheint.

Bestimmung des Goldes und Silbers im Blicksilber nach Lindemann[1]). 10 g kleiner Granalien werden auf der chemischen Wage abgewogen und in einem schlanken birnförmigen Kölbchen von 200 bis 250 ccm Inhalt mit 50 ccm reiner chlorfreier Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 so lange erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, lässt das Gold vollständig absitzen und giesst die klare Lösung vorsichtig in eine Literflasche. Das im Kölbchen zurückbleibende Gold wird noch mehrmals mit geringeren Mengen Salpetersäure behandelt und durch Decantation zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis der Literkolben fast bis zur Marke gefüllt, und in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit kein Silber mehr enthalten ist. Nun füllt man das Kölbchen mit Wasser und führt das Gold in einen Tiegel über, wie bei der Staubprobe angegeben ist, trocknet, glüht und wägt es. — Die Silberlösung wird genau auf 1 Liter gebracht und in 50 oder 100 ccm derselben der Silbergehalt nach Volhard's Methode bestimmt.

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 16, 361.

Balling's Verfahren zur Goldscheidung. v. Jüptner[1]) hat vorgeschlagen, die Scheidung des Goldes aus Legirungen statt durch Quartation dadurch zu bewirken, dass man die Legirung mit Zink zusammenschmilzt und den Regulus mit Salpetersäure behandelt, wodurch Silber und Kupfer vollständig gelöst werden und reines Gold in Staubform zurückbleibt. Balling[2]) veränderte dieses Verfahren in passender Weise dadurch, dass er statt des Zinkes das leichter schmelzbare Cadmium anwandte. 0,250 g der Legirung (in doppelter Einwage) werden im Porcellantiegel unter einer Decke von Cyankalium über der Weingeistflamme oder der eines Bunsenbrenners mit Cadmium zusammengeschmolzen. Die Vereinigung vollzieht sich leicht und kann im offenen Tiegel beobachtet werden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit, lässt erkalten, legt den Tiegel in eine Schale mit Wasser, welches das Cyankalium rasch löst, spült das Metallkorn mit Wasser ab und bringt es in ein Goldsolutionskölbchen, um es zuerst eine Stunde lang mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,20 und dann noch zweimal zehn Minuten mit solcher vom specif. Gew. 1,3 auszukochen. Beträgt die Menge der fremden Metalle (Silber und Cadmium oder Kupfer und Cadmium) das $2^1/_2$fache vom Gewicht des Goldes, so erhält man letzteres in zusammenhängender Form als Regulus und frei von Silber und Kupfer. Nachdem man die Nitratlösungen decantirt und das Kölbchen ausgespült hat, bringt man das Gold auf die bereits beschriebene Art in einen Porcellantiegel zum Trocknen und Glühen. Hat man mit einer grösseren Menge Cadmium legirt, so erhält man einen ductilen Regulus, aus welchem, wenn er ausgeplättet wird, das Cadmium leichter auszulösen ist; man erhält aber dann staubförmiges Gold. — Mit dieser Goldprobe lässt sich eine Bestimmung des Silbergehaltes der Legirung verbinden, wenn man die abgegossenen Lösungen vereint mit den Waschwassern mit Rhodanlösung titrirt.

Wählt man bei Balling's Probe das Legirungsverhältniss so, dass Cadmium und die fremden Metalle nur das $2^1/_2$fache Gewicht des Goldes betragen, so erhält man eine nicht streckbare Legirung, welche eine für die vollständige Scheidung mit Salpetersäure sehr ungünstige Gestalt besitzt. Je kupferreicher die Legirungen sind, desto mehr wird dieser Umstand sich geltend machen. Die Probe ist nicht Handelsprobe.

Nachweis geringer Mengen Gold. Nach Skey röstet man die Probesubstanz todt, schüttelt sie mit einer alkoholischen Jodlösung und lässt dieselbe von Streifen Filtrirpapiers aufsaugen, die man trocknet und verascht. Ein Goldgehalt der Substanz giebt sich durch Purpurfarbe der Asche kund. Man kann auch das Gold durch Bromwasser aufnehmen, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade concentriren und mit Zinnchlorür versetzen; die Gegenwart des Goldes wird sich durch die Purpurfarbe der Lösung zu erkennen geben.

Nachweis des Goldgehaltes in Schwefelkiesen, s. S. 572.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 18, 104. — [2]) Ebend. 19, 200.

Erzeugniss. Gold und Goldlegirungen. Da die Untersuchung des Goldes und seiner Legirungen vorzugsweise die Ermittelung des Goldgehaltes zum Zwecke hat, so findet man das meiste hierher Gehörende in den vorhergehenden Abschnitten abgehandelt.

Einen geringen Silbergehalt des Goldes, wie er etwa in den Röllchen der Goldprobe oder im Staubgolde zurückbleibt, weist man nach, indem man eine Probe in verdünntem Königswasser in der Kälte bei Ausschluss des Tageslichtes auflöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt.

Sollen auch die das Gold begleitenden Metalle in einer Legirung bestimmt werden, so behandelt man dieselbe mit Salpetersäure, wenn das Gold nicht mehr als 25 Proc. der Mischung ausmacht, und bestimmt in der salpetersauren Lösung die Metalle. Goldreichere, aber silberarme Legirungen und Feingold werden in Königswasser gelöst, die überschüssige Salpetersäure wird durch Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade ausgetrieben, und das Gold mit Eisenvitriol oder Oxalsäure gefällt. Eisenvitriol muss im Ueberschusse angewendet werden und die Lösung freie Salzsäure enthalten, damit sich kein basisches Eisenoxydsalz ausscheiden und dem gefällten Golde beimengen kann. Wählt man Oxalsäure als Reductionsmittel, so erfolgt die Fällung des Goldes langsamer als durch Ferrosulfat; aber nach 24- bis 48stündigem Digeriren in der Wärme ist sie gleichfalls vollständig. Wendet man statt der Oxalsäure ein Alkalisalz derselben an, und ist die Goldlösung nicht zu sauer, so wird die Reduction auch in der Kälte bereits nach einigen Stunden beendet sein. Dabei hat man Sorge zu tragen, dass durch das entweichende Kohlendioxyd kein Verlust in Folge von Verspritzen entstehe. Ein grosser Ueberschuss an Salzsäure vermag die Reduction des Goldes durch Oxalsäure oder auch Alkalioxalate zu verzögern, in concentrirten Goldlösungen selbst zu verhindern; Erwärmen und Kochen befördert dagegen die Fällung. Enthält die Lösung Kupfer, so scheidet sich bei Anwendung von Oxalsäure leicht schwer lösliches Kupferoxalat aus. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man die Fällung des Goldes durch alkalische Oxalate in nur schwach saurer Lösung bewirkt. Will man unter anderen Metallen auch Platin nachweisen und bestimmen, so ist nach H. Rose die Fällung durch Eisenvitriol vorzuziehen. In den goldfreien Lösungen werden die übrigen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt. — Enthält die Legirung grössere Mengen Silber, so schmilzt man sie mit der zwei- bis dreifachen Menge Cadmium zusammen, löst in Salpetersäure und fällt das Silber durch Salzsäure.

Unterscheidung ächten Goldes von goldähnlichen Legirungen. Zieht man mit der breiten Fläche des zu prüfenden Gegenstandes auf dem Probirsteine einen Strich und behandelt denselben mit reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3, so bleibt ächtes Gold ungelöst. — Betupft man nach R. Weber eine Goldimitation (welche zuvor durch Abspülen mit Alkohol und Aether gereinigt sein muss) mit Kupfer-

chloridlösung, so entsteht ein schwarzer Fleck, während ächtes Gold nicht verändert wird. Auch schwach vergoldete Gegenstände, auf welchen der Goldüberzug nur eine 0,000016 mm dicke Schicht bildet, bleiben beim Betupfen mit Kupferchlorid fleckenlos [1]). — Zur Erkennung sehr leichter Vergoldungen giebt Finkener folgende Vorschrift: Man spritze den Gegenstand, welchen man zwischen einer Federzange gefasst hält, mit Alkohol und gleich hinterher mit Aether ab, lege die Probe eine Minute auf Fliesspapier und dann in ein durch Ausspülen mit Alkohol und Aether gereinigtes, trockenes Reagensglas. Je nach dem Gewichte des Stückes, welches 0,1 bis 1,5 g betragen kann, übergiesst man es mit 0,5 bis 10 ccm chlorfreier Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3. Bleibt die Säure klar, so lässt man das Stück sich lösen; wird die Säure milchig, so giesst man dieselbe sofort in ein anderes reines, trockenes Reagensglas. War das Stück vergoldet, so sieht man in der Flüssigkeit, besonders auf der Oberfläche und am Boden, Goldflitterchen. Die Methode weist noch 0,01 mg Gold auf einer Fläche von 2 qcm deutlich nach.

Lösungen von Goldchlorid oder Silbernitrat werden durch unächtes Gold ausgefällt und geben daher zu Fleckenbildung Anlass.

7) Zink.

Uebersicht. Ist der Hüttenbetrieb auf ein oxydisches Zinkerz — edler Galmei, Kieselzinkerz, Rothzinkerz, Franklinit — gegründet, so ist bei der technischen Probe der Zinkgehalt des Erzes meistens allein zu berücksichtigen. Wird Blende auf Zink verhüttet, so ist auch der Schwefelgehalt derselben zu ermitteln, da viele Betriebe gegenwärtig die Gase vom Blenderösten auf Schwefelsäure verarbeiten. Auch der Schwefelgehalt des Röstgutes wird zur Controle der Röstarbeit einer Probe unterworfen. Da Blende sehr häufig mit anderen Schwefelerzen gemeinsam gebrochen wird, so ist die Untersuchung auch auf die Basen derselben auszudehnen, namentlich aber ein Silber- oder Goldgehalt zu berücksichtigen. — Im Producte werden sich die das Zink im Erze begleitenden Metalle wiederfinden; es ist deshalb bei der Untersuchung des Metalles auf Reinheit vorzugsweise nach diesen Begleitern zu forschen. Ein bei der Zinkdestillation gewonnenes Nebenproduct, der Zinkstaub, verdankt seinen Werth dem Gehalte an metallischem, nicht oxydirtem Zink; zur Ermittelung desselben sind besondere Methoden im Gebrauch.

Rohstoff und **Betrieb. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile im Galmei** (d. i. Kohlendioxyd im Zinkspath oder edlem Galmei, Wasser im Kieselgalmei). Eine abgewogene Menge des fein zerriebenen

[1]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 3, 492.

Erzes wird im Porcellantiegel stark geglüht und der Rückstand gewogen. Die Gewichtsabnahme wird als Kohlendioxyd bezw. Wasser berechnet.

Bestimmung des Schwefelgehaltes. Reine Blende enthält 32,98 Proc. Schwefel; sie kommt jedoch nur selten vor. In den meisten Blenden ist ein Theil des Zinks durch Eisen vertreten, vielfach bricht die Blende auch mit Kiesen und Glanzen. Die Schwefelbestimmung geschieht nach denselben Methoden, welche Seite 503 ff. für Pyrite angegeben sind.

Da eine möglichst vollkommene Röstung die Vorbedingung für ein genügendes Ausbringen des Zinkes aus der Blende bildet, so ist es wünschenswerth, über den Ausfall der Röstung durch eine Probe Aufschluss zu erhalten. Man bestimmt daher im Röstgute entweder den Schwefel quantitativ, wie in der frischen Blende, oder man begnügt sich mit qualitativen Proben, indem man die Färbung beobachtet, welche feuchtes Bleipapier über dem mit Salzsäure erwärmten gerösteten Erze annimmt, oder man beurtheilt die Arbeit nach dem mehr oder minder lebhaften Aufblitzen, welches das Röstgut beim Streuen auf schmelzendes Kaliumchlorat hervorbringt.

Bestimmung des Zinkgehaltes in den Erzen. Die früher üblichen trockenen Proben, welche den Zinkgehalt des Erzes entweder direct durch das Ergebniss eines Destillationsversuches im Kleinen angaben oder indirect nach Reduction und Verflüchtigung des Metalles aus dem Gewichtsverluste erkennen liessen, sind nicht mehr im Gebrauch. Die Technik bedient sich vorzugsweise volumetrischer Methoden; genaue Resultate sind aber nur von gewichtsanalytischen Bestimmungen zu erwarten.

1) *Maassanalytische Methoden.* Zwei der hier zu beschreibenden Methoden sind Fällungsmethoden. Die eine derselben berechnet den Zinkgehalt aus dem Volumen Schwefelnatriumlösung, welches zu vollständiger Ausfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung verbraucht wird, die andere schlägt das Zink aus saurer Lösung durch eine titrirte Ferrocyankaliumlösung nieder. Die dritte Methode ist eine indirecte; sie beruht darauf, dass sich feuchtes Schwefelzink und Chlorsilber gegenseitig vollständig zersetzen; das dabei löslich gewordene Chlor wird nach Volhard's Methode bestimmt und lässt dann die Menge des anwesenden Zinks berechnen.

α) Schaffner's Methode der Zinkbestimmung mittelst Schwefelnatrium.

Maassflüssigkeiten. [a) Zinklösung.] 10 g chemisch reines Zink oder 12,459 g reines Zinkoxyd werden in Salzsäure, oder 44,122 g reiner trockener Zinkvitriol werden in Wasser gelöst; die Lösung verdünnt man auf 1 Liter.

[b) Schwefelnatriumlösung und Indicator.] Man übersättigt ein abgemessenes Volumen kohlensäurefreier Natronlauge mit Schwefelwasserstoffgas und mischt es darauf mit dem gleichen Volumen derselben Natronlauge. Die Lösung wird so weit verdünnt, dass 1 ccm derselben etwa 0,01 g Zink niederschlägt. Das Ende der Fällung machte Schaffner dadurch sichtbar, dass er die Zinklösung mit Eisenoxydhydrat versetzte, welches erst dann, wenn sämmtliches Zink als Schwefelzink ausgefällt ist, dauernd in Schwefeleisen übergeführt wird, wodurch die Flüssigkeit eine braune bis schwärzliche Färbung annimmt. Um bei jeder Titrirung eine nahezu gleiche Menge des Indicators anzuwenden, bereitet man sich nach Thum[1]) eine salzsaure Lösung von 3 g Eisen, welche man mit Salpetersäure oxydirt und auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung giebt man kurz vor jedesmaligem Gebrauche einen bis zwei Tropfen in einen Cubikcentimeter concentrirter Ammoniaklösung und lässt einige Augenblicke stehen, damit der Niederschlag sich verdichte, ehe man ihn der Zinklösung beimischt.

Zur Titerstellung der Natriumsulfidlösung misst man 30 bis 50 ccm der Zinklösung in ein Becherglas, versetzt mit Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, verdünnt auf 400 bis 500 ccm, giebt das in Ammoniak suspendirte Eisenhydroxyd hinzu und lässt aus der Quetschhahnbürette unter fortgesetztem Umrühren mit dem Glasstabe Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis die Ränder der Eiserhydroxydflocken einen dunkelbraunen Farbenton angenommen haben, dessen Intensität man auch bei den Analysen als Endpunkt zu erreichen strebt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man um so mehr Schwefelnatriumlösung gebraucht, um den gewünschten Farbenton hervorzurufen, je grösser das Volumen der zu titrirenden Lösung ist. In Vieille Montagne pflegt man daher die Flüssigkeit nach beendeter Operation zu messen und für je 100 ccm 0,7 ccm Natriumsulfid in Abzug zu bringen. Diese Correctur ist aber unnöthig, wenn man nach Hampe jedesmal mit der gleichen Menge Flüssigkeit operirt und bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Sulfidlösung die abzumessende Menge der Zinklösung so wählt, dass ihr Zinkgehalt dem mittleren Gehalte und dem angewendeten Gewichte der Zinkerze entspricht. — Wegen der leichten Veränderlichkeit der Schwefelnatriumlösung muss der Titer derselben täglich von Neuem festgestellt werden.

Ausführung der Probe. Man bringt von dem fein zerriebenen, bei 100° getrockneten Probegut 0,5 g bei reicheren, 1,0 g bei ärmeren Erzen in ein Kölbchen, löst unter Erwärmen in Salzsäure mit Zusatz von wenig Salpetersäure oder Brom und verjagt den Säureüberschuss durch Abdampfen, löst den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Enthält das Erz Blei, so setzt man der Lösung vor dem Abdampfen Schwefelsäure hinzu; sind noch andere Metalle zugegen, welche durch Schwefel-

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 360.

wasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden, so nimmt man den Rückstand mit Wasser und so viel Salzsäure auf, dass auf 100 Thle. Wasser 4 Thle. Salzsäure vom specif. Gew. 1,1 treffen, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, wobei man eine unnöthig lange Einwirkung zu vermeiden sucht, filtrirt und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem angesäuertem Wasser aus. Das Filtrat wird mit etwas Salpetersäure zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und der Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltrirt. Ist die Menge desselben eine geringe, so vernachlässigt man das in demselben gebundene Zink, welches nach Hampe und Fraatz [1]), wenn das Eisenoxyd aus einer Lösung gefällt wird, die überschüssiges Zink enthält, den fünften Theil des vorhandenen Eisens ausmacht. Bei grösseren Eisenmengen löst man den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure und wiederholt die Fällung. Die Filtrate werden vereinigt, auf $^1/_2$ Liter verdünnt, mit dem als Indicator dienenden Eisenhydroxyd versetzt, worauf man Schwefelnatrium bis zum Erscheinen des braunen Farbentones zugiebt. — Unter Beachtung der hier gegebenen Vorschriften lässt sich der Zinkgehalt der Erze bis auf etwa 0,5 Proc. genau bestimmen.

Statt des Eisenhydroxyds hat man für diese Probe verschiedene Indicatoren vorgeschlagen, welche etwas empfindlicher sind, aber das Ende der Analyse nur durch Tüpfelprobe erkennen lassen. Fresenius befeuchtet ein Stück weisses Filtrirpapier mit Bleizuckerlösung, legt dasselbe auf eine Unterlage von Fliesspapier und tröpfelt darauf etwas Ammoncarbonat, so dass sich auf dem mässig feuchten Papier ein Ueberzug von Bleicarbonat bildet. Das Bleipapier wird auf einem Porcellanteller ausgebreitet, mit einem Stück Filtrirpapier bedeckt und, sobald man glaubt, dass die Fällung sich dem Ende nähere, ein Tropfen der Probe mit dem stumpfen Glasstabe auf das Filtrirpapier leicht aufgedrückt. Das Schwefelzink wird von dem bedeckenden Papiere zurückgehalten; sobald aber in dem durchsickernden Tropfen Schwefelnatrium enthalten ist, erscheint auf dem Bleipapier ein brauner Fleck. Hat man einen zu grossen Ueberschuss des Schwefelnatriums hinzugegeben, so misst man den Ueberschuss mit Zinklösung von bekanntem Gehalte zurück.

β) Methoden mittelst Kaliumferrocyanid. Dieses Verfahren wurde zuerst von Galetti [2]) angegeben; die Form, in welcher es Verbreitung gefunden hat, wurde ihm von C. Fahlberg [3]) gegeben. Die Ferrocyankaliumlösung wird durch Auflösen von etwa 45 g krystallisirtem gelbem Blutlaugensalze zu 1000 ccm bereitet. Zur Bestimmung ihres Wirkungswerthes dient eine Zinklösung, welche durch Lösen von 10 g reinem Zink in Salzsäure, Zusatz von 50 g Ammoniumchlorid und Verdünnen auf 1 Liter hergestellt wird. Die Zugabe des Ammoniumchlorids be-

[1]) Fresenius, Zeitschr. **17**, 357.
[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **4**, 213; **8**, 135; **14**, 190.
[3]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **13**, 379.

wirkt, dass der Niederschlag durch Ferrocyankalium feinflockig ausfällt und kein Ferrocyankalium einschliesst. Man bringt 50 ccm der Zinklösung in ein grösseres Becherglas, versetzt mit 10 bis 15 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12, verdünnt mit Wasser auf 400 bis 500 ccm und lässt unter Umrühren die Ferrocyankaliumlösung aus der Bürette zufliessen. Wenn der anfänglich grossflockige Niederschlag feinflockig geworden ist, bringt man nach Zusatz von je 1 oder 2 ccm der Ferrocyankaliumlösung einen Tropfen auf eine weisse Porcellanplatte und lässt denselben mit einem Tropfen einer Lösung von Urannitrat zusammenfliessen, welcher eine braunrothe Färbung hervorruft, sobald alles Zink ausgefällt ist. In einer zweiten Operation lässt man die verbrauchte Menge der Ferrocyanlösung, weniger 1 ccm, auf einmal zur abgemessenen Zinklösung fliessen, und nähert sich nun vorsichtig durch Zusatz von je $^1/_{10}$ ccm Ferrocyankaliumlösung dem Punkte, an welchem die braunrothe Färbung der Uranlösung auftritt.

Die Erze werden für diese Probe in gleicher Weise behandelt wie bei Schaffner's Verfahren. Die ammoniakalische Lösung des Zinks wird neutralisirt, mit 10 bis 15 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12 versetzt und mit Ferrocyankaliumlösung titrirt. Nach Fahlberg übt Mangan keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Probe, weil es aus saurer Lösung durch Kaliumferrocyanid nicht gefällt wird. R. W. Mahon[1]) dagegen zeigte, dass auch das Mangan niedergeschlagen wird, wenn die Lösung, wie bei dem Versuche jedesmal der Fall ist, Ammoniumchlorid enthält.

γ) Methode nach C. Mann[2]). Hydratisches Zinksulfür und feuchtes Chlorsilber setzen sich vollständig zu Silbersulfid und neutralem Zinkchlorid um. Da Volhard's Verfahren der Silberbestimmung auch eine taugliche Methode der Chlorbestimmung darbietet[3]), so ermittelt C. Mann den Chlorgehalt des Chlorzinks und berechnet daraus die Menge des Zinks. 0,5 bis 1,0 g des Erzes werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrate schlägt man Eisen und Thonerde als basische Oxalate oder durch wiederholte Fällung mit Ammoniak nieder und übersättigt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff. Den Ueberschuss dieses Gases treibt man durch starkes Kochen aus, wodurch das Schwefelzink dichter und zum Filtriren geeigneter wird. Man setzt das Kochen so lange fort, bis ein durchfiltrirter Tropfen der Lösung Bleipapier nicht mehr verändert, lässt den Niederschlag absetzen, decantirt heiss und filtrirt. Ohne weiter auszuwaschen, bringt man das Filter mit dem Schwefelzink in ein kleines Becherglas, übergiesst mit 30 bis 40 ccm heissem Wasser, zerrührt mit dem Glasstabe und fügt gut ausgewaschenes Silberchlorid, welches man

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 1464.
[2]) Fresenius, Zeitschr. 18, 162.
[3]) Liebig's Annalen 190, 1. Fresenius, Zeitschr. 18, 271.

vor dem Tageslichte geschützt unter Wasser vorräthig aufbewahren kann, im Ueberschusse hinzu. Man kocht, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden — die Zersetzung des Schwefelzinkes wird erst nahe der Siedetemperatur vollständig — und giebt zu der siedenden Flüssigkeit noch 5 bis 6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure; wenige Minuten genügen dann zur vollständigen Umsetzung des Sulfids. Man filtrirt in eine Kochflasche und wäscht den Rückstand von Silbersulfid und überschüssigem Chlorsilber mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat bringt man, wenn nöthig, auf ein Volumen von 200 bis 300 ccm, fügt 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung und etwas chlorfreie Salpetersäure hinzu und versetzt mit einem abgemessenen Volumen Silberlösung von bekanntem Gehalte, welches mehr als hinreichend ist, um alles Chlor des Zinkchlorids auszufällen. Man lässt nun sofort, ohne das Chlorsilber durch Schütteln zusammenzuballen, aus einer anderen Bürette die Rhodanlösung einfliessen und bewirkt die Mischung der einfallenden Tropfen mit der Flüssigkeit im Kolben durch fortgesetztes Umschwenken, nicht durch heftiges Schütteln. (Es zerlegt sich nämlich die Rhodanlösung nicht nur mit Silbernitrat, sondern auch mit Chlorsilber unter Bildung von Rhodansilber; letztere Umsetzung geschieht nur weit langsamer, wenn man nicht durch anhaltendes Schütteln das Chlorsilber in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen bringt.) Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelb-bräunliche Färbung angenommen hat, ist die Fällung des Silbers beendet, und die Flüssigkeit enthält auch keine erkennbare Spur von Chlor in Lösung.

Entspricht 1 ccm der Rhodanlösung genau 1 ccm der Silberlösung, so zieht man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der ersteren von dem Volumen der zugesetzten Silberlösung ab, und wenn diese im Cubikcentimeter 0,010793 g Silber enthält, so erfährt man durch Multiplication des Restes mit 0,003253 die Menge des vorhandenen, an Chlor gebundenen Zinks in Grammen. Mann wendet für diese Zinkprobe eine Silberlösung an, welche im Cubikcentimeter 0,03321 g Silber, entsprechend 0,010 g Zink, enthält, während 3 ccm seiner Rhodanammoniumlösung 1 ccm Silberlösung gleichwerthig sind. — Diese Methode giebt schärfere Resultate, als die vorhergehenden, beansprucht aber etwas mehr Zeit zur Ausführung.

δ) Jodometrische Bestimmung. Das ausgefällte Schwefelzink (siehe unten) lässt sich nach P. v. Berg (Frsenius' Zeitschr. 26, 23) jodometrisch bestimmen. Man spült das mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschene Zinksulfid sogleich nach dem Abtropfen der Flüssigkeit in eine Stöpselflasche, aus welcher die Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd ausgetrieben war und die man mit etwa 800 ccm frisch ausgekochtem und in einer verschlossenen Flasche erkaltetem Wasser beschickt hatte. Man wirft das Filter ebenfalls hinein und schüttelt das Ganze mehrmals kräftig durch, damit der Niederschlag in gleichmässiger feiner Vertheilung in der Flüssigkeit schwebe. Hierauf fügt man mässig

starke Salzsäure hinzu, mischt unter Umschütteln und lässt aus der Pipette titrirte Jodlösung zufliessen. Die Umsetzung ist nach kurzem Umschwenken vollendet, wie die gleichbleibende Färbung der Lösung anzeigt. Weil der Schwefel in feinster Vertheilung ausgeschieden wird, findet keine Umhüllung von unangegriffenem Schwefelzink statt und die Lösung ist vollständig. Das frei gebliebene Jod muss sogleich mit Thiosulfatlösung zurückgemessen werden, so dass die ganze Operation vom Einbringen des Schwefelzinks in die Flasche bis zur Beendigung der Titration des unverbrauchten Jod in etwa fünf Minuten beendet ist. Gesetzt, 100 ccm Jodlösung entsprechen 107,5 ccm Thiosulfatlösung bezw. 0,3253 g Zink, so ist 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,003026 g Zn. Zur Probe seien eingewogen 0,5 g Zinkerz; das daraus gewonnene Zinksulfid sei mit 100 ccm Jodlösung oxydirt und der Ueberschuss an Jod mit 8,3 ccm Thiosulfat zurückgemessen. Man hat dann, da 100 ccm Jod = 107,5 Thiosulfat: (107,5 — 8,3) 0,003026 = 0,3001 g Zink = 60,0 Proc.

2) *Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks.* Das Zink wird entweder als basisches Carbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen oder als Sulfid niedergeschlagen und bestimmt.

α) Bestimmung als Zinkoxyd. Zur Fällung des Zinks als Carbonat versetzt man die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kalium- oder Natriumcarbonat, kocht nur kurze Zeit und lässt absetzen. Man bringt zuerst die klare Flüssigkeit, dann den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Enthält die Zinklösung Ammoniaksalze, so müssen dieselben mit Alkalicarbonat so lange gekocht werden, bis auf einen neuen Zusatz desselben keine Entwickelung von Ammoniak mehr eintritt. Das Filtrat vom Zinkcarbonat versetzt man mit einigen Tropfen Schwefelammon und lässt längere Zeit stehen, um die Bildung eines Niederschlages von Zinksulfid beobachten zu können. Sollte noch mehr als blosse Spuren gefällt werden, was nur eine Folge mangelhafter Operation sein könnte, so wird filtrirt, das Sulfid auf dem Filter mit Salzsäure oder Salpetersäure gelöst und wieder mit Alkalicarbonat gefällt. Das basische Zinkcarbonat wird mit dem Filter getrocknet, der Niederschlag sorgfältig und möglichst vollständig vom Filter abgerieben, das Filter mit Ammoniumnitrat eingeäschert und der Niederschlag mit der Asche vereint, mässig geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

β) Bestimmung als Zinksulfid. Enthält die Lösung kein anderes durch Schwefelammonium fällbares Metall, so kann das Zink durch Ammonsulfid gefällt werden. Saure Lösungen übersättigt man zuvor mit Ammoniak. Das Schwefelzink ist erst nach längerem Stehen und dann ohne Unterbrechung zu filtriren; zum Auswaschen dient eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniumnitrat, welcher etwas Ammoniumsulfid zugesetzt ist. Weil das durch Schwefelammonium gefällte Zinksulfid von sehr schleimiger Beschaffenheit ist und grosse Neigung hat, durch das Filter zu gehen, so ist die Fällung mit Schwefel-

wasserstoff vorzuziehen. Dazu eignet sich eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung; auch aus neutraler Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung lässt sich das Metall durch Schwefelwasserstoff vollständig ausfällen, wenn die Lösung nicht mehr als 1 g Zink in 500 ccm Wasser enthält und wenn man gegen Ende der Fällung zwei bis drei Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumacetat zufügt. Der Niederschlag muss schneeweiss erscheinen. Man wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, welchem man etwas Ammonnitrat hinzugesetzt hat. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter sorgfältig abgerieben, das Filter für sich im Platindrahte oder im Tiegel eingeäschert, dann mit dem Zinksulfid vereinigt, mit etwas Schwefelblumen versetzt und im Wasserstoffstrome, wie früher beim Kupfer (S. 495) angegeben, wiederholt geglüht, bis zwei Wägungen übereinstimmen.

Hampe vermeidet die Gegenwart von Salmiak in den Lösungen, aus welchen Zinksulfid gefällt wird, weil auch ganz geringe Mengen desselben beim Glühen des Zinks im Wasserstoffstrome eine Bildung und Verflüchtigung von Zinkchlorid zur Folge haben. Er wendet daher bei der Lösung des Zinkerzes und der während der Analyse erhaltenen zinkhaltigen Niederschläge ausschliesslich Salpetersäure an.

Trennung des Zinks von Eisen. Die Abscheidung des Eisens durch Ammoniak oder als basisches Acetat führt, wie bereits erwähnt, nicht zu genauen Ergebnissen, wenn nicht der Eisenniederschlag wiederholt gelöst und gefällt wird, um die mitgefällten Antheile von Zink wieder zu gewinnen. Hampe löst das mit Ammoniak gefällte Eisenoxyd noch zwei- bis dreimal in heisser Salpetersäure und fällt mit überschüssigem Ammonhydroxyd, um alles Zink in die Filtrate zu bringen. Das Ammonhydroxyd muss frei von empyreumatischen Substanzen sein, damit nicht Eisen in Lösung bleibe. Auch bei der Fällung des Eisens als basisches Acetat ist zweifache Wiederholung anzurathen.

Carnot (Chem. Repert. 1887, S. 4) neutralisirt die salzsaure oder schwefelsaure Lösung von Eisen und Zink nahezu mit Ammon und sättigt die Lösung durch einen raschen Strom Schwefelwasserstoff. Der grösste Theil des Zinks wird hierdurch gefällt. Dann giebt er eine Lösung von Kaliumoxalat hinzu und beendet die Fällung durch nochmaliges Hindurchleiten.

Ein von Hampe (Chemiker-Zeitg. 1885, S. 543) angegebenes Verfahren ist durch P. v. Berg (Fresenius' Zeitschr. 25, 513) in folgender Weise abgeändert worden. Die Zink und Eisen haltende Lösung, welche nicht mehr als 0,25 g Zink in 300 ccm enthalten soll, wird nahezu neutralisirt und auf 50 bis 60° erwärmt. Dann fügt man etwa die Hälfte der dem gelösten Zinksalze äquivalenten Menge ameisensauren Natriums und nicht mehr als 4 bis 5 ccm freier Ameisensäure vom specif. Gewicht 1,2 hinzu und übersättigt mit einem langsamen Strome Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und muss sogleich filtrirt werden, weil bei längerem Stehen Eisensulfür gebildet wird. Man wäscht mit

Schwefelwasserstoffwasser, dem ungefähr 1 Proc. freier Ameisensäure zugefügt ist. Grössere Mengen ameisensaures Salz und freier Ameisensäure anzuwenden, als oben angegeben, erschwert die Trennung von Zink und Eisen. Auch Zink und Nickel können nach diesem Verfahren getrennt werden. Ist die Lösung kobalthaltig, so fällt das Zinksulfid grünlich gefärbt aus. Eine einmalige Wiederholung der Fällung genügt alsdann zur völligen Scheidung.

Cl. Zimmermann [1]) hat ein Verfahren angegeben, nach welchem das Zink von sämmtlichen Schwermetallen der Schwefelammoniumgruppe getrennt werden kann. Die saure Lösung der Metalle, welche das Eisen (und Uran) als Oxydverbindungen enthalten muss, wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat annähernd neutralisirt und mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Rhodanammonium im Ueberschuss versetzt. Nachdem man auf dem Wasserbade auf etwa 60 bis 70° erwärmt hat, leitet man Schwefelwasserstoff zu wiederholten Malen, doch niemals zu lange, ein, bis der Geruch dieses Gases auch bei einigem Stehen an der Luft nicht mehr aus der Flüssigkeit verschwindet. Man lässt das Zinksulfid in mässiger Wärme absitzen, filtrirt und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Rhodanammonium zugesetzt ist, aus. Für das Gelingen der Operation ist eine möglichst neutrale Lösung nothwendig. Man kann dieselbe auch dadurch erhalten, dass man die ursprünglich saure Lösung mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und den entstandenen Niederschlag mit Rhodanwasserstoffsäure löst [2]). — Sollen in dem Filtrate von Schwefelzink noch die übrigen darin enthaltenen Metalle bestimmt werden, so wird dasselbe in einem langhalsigen Kolben unter Zusatz von Salpetersäure in kleinen Portionen erhitzt, bis die Rhodansalze völlig zerstört sind.

3) *Elektrolytische Bestimmung des Zinks.* Aus den verschiedenen Verfahren, welche zur Bestimmung des Zinks durch Elektrolyse angegeben worden sind, sei hier das von H. Reinhardt und R. Ihle vorgeschlagene beschrieben. Die Lösung des Zinks, welche das Zink am Vortheilhaftesten als Sulfat, nicht aber als Nitrat enthalten soll (weshalb man erforderlichenfalls die Lösung mit Schwefelsäure abdampft), wird mit Kaliumhydroxyd neutralisirt und mit etwa 50 ccm einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat (im Verhältnisse von 1 : 6) und 100 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt und dann der Wirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher nicht mehr als 90 ccm Knallgas in der Stunde zu entwickeln braucht. Die Fällung des Zinks, welches als Kaliumzink-

[1]) Fresenius, Zeitschr. 20, 412.

[2]) Die Rhodanwasserstoffsäure bereitet man durch Fällen von 2 Theilen Bleizucker mit 1 Theil Rhodanammonium, Auswaschen des Rhodanbleies mit kaltem Wasser und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff. Durch Einblasen von Luft entfernt man den Schwefelwasserstoff aus der abfiltrirten Lösung der Säure.

oxalat gelöst vorliegt, ist beendet, wenn sich an der positiven Elektrode keine oder nur eine ganz geringe Gasentwickelung beobachten lässt, d. h. wenn alles Zinkoxalat in Zink und Kohlendioxyd zerfallen ist. Durch Entnahme einer kleinen Probe, welche man mit Schwefelammonium versetzt, überzeugt man sich von der Abwesenheit des Zinks in der Lösung. Der Zusatz des Kaliumsulfats bezweckt, die Leitungsfähigkeit zu erhöhen. Da das Kaliumoxalat durch die Elektrolyse in „Kaliumbicarbonat" verwandelt wird, ein Salz, welches dem Durchgange des Stromes bedeutenden Widerstand entgegensetzt, so empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit etwas reines Kaliumsulfat hinzuzusetzen. Das Zink haftet als bläulichweisser homogener Ueberzug auf der Elektrode. Es kann vom Platinconus durch Säuren nur schwierig vollkommen abgelöst werden, und hinterbleibt zum Theil als ein dunkelgrauer rauher Beschlag. Reinhardt und Ihle empfehlen deshalb, die Platinkathode zu verkupfern. Der Kupferüberzug muss, damit das Zink fest hafte, vollkommen blank sein. Die mit Zink beschlagene Kathode wird mit heissem, dann mehrmals mit kaltem luftfreiem Wasser gewaschen, hierauf mit Alkohol und schliesslich in reinem säurefreiem Aether abgespült und im Exsiccator oder im Luftbade getrocknet.

Mascazzini fällt das Zink elektrolytisch aus Zinksulfat, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Luckow empfiehlt hierbei auf folgende Weise zu verfahren. Man wähle als Kathode eine Platinschale, in welche man einen Tropfen reines Quecksilber (0,5 bis 0,7 g für 0,1 bis 0,15 g Zink) giebt, und bestimmt das Gewicht beider zusammen. Man bringt darauf die Zinklösung in die Schale und elektrolysirt mit einem Strome aus sechs Meidingerelementen, welcher etwa 150 ccm Knallgas in der Stunde entwickelt. Man erhält das Zink als Amalgam, welches sich über den ganzen Boden der Schale ausbreitet und in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich ist. Da Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan keine Amalgame bilden, so lässt sich auf diese Weise auch eine Trennung des Zinks von den genannten Metallen erreichen.

Erzeugniss. Zink. Nach den Untersuchungen von Eliot und Storer sind Cadmium, Blei und Eisen die niemals fehlenden Begleiter des Zinks. Arsen findet sich keineswegs in jedem Zink, Zinn ist häufig vorhanden, da manche Blenden zinnhaltig sind; Kupfer, Mangan, Nickel, Kobalt und Antimon gehören zu den sehr seltenen Verunreinigungen des Metalls, dagegen findet sich Schwefel stets, wenn auch nur in Spuren; in sehr minimalen Mengen kommen auch Kohlenstoff und Silicium vor, nach Fresenius zuweilen auch Phosphor.

α) Nach Fresenius. Die Analyse, welche sich meistens auf die Bestimmung von Blei, Cadmium, Eisen beschränkt (nur selten ermittelt man den Zinngehalt), wird nach Fresenius[1]) in folgender Weise aus-

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., S. 374.

geführt: Etwa 30 g des granulirten oder zerschnittenen Zinks werden mit verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 : 4 Thln. H_2O) unter mässigem Erwärmen behandelt. Man setzt die Säure zu dem mit Wasser bedeckten Zink in kleinen Antheilen hinzu, um jeden Ueberschuss zu vermeiden und um einen Theil des Zinks noch ungelöst zurückzubehalten, lässt, nachdem die Einwirkung aufgehört hat, die Lösung noch längere Zeit mit dem schwarzen Rückstande in Berührung und giesst oder filtrirt die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, welchen man mit Wasser gut auswäscht. Hierauf löst man den Rückstand in wenig Salpetersäure; entsteht dabei eine weisse unlösliche Verbindung, so prüfe man dieselbe auf Zinn, die salpetersaure Lösung aber wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das Bleisulfat filtrirt und gewogen. Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert (auf je 100 ccm 4 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,12) und in dasselbe etwa 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch Cadmium, Kupfer und Spuren von Zinn gefällt werden. Auch die Zinklösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, weil in dieselbe Antheile von Cadmium übergegangen sein können; die Niederschläge aus beiden Lösungen werden auf demselben Filter gesammelt. Der Inhalt des Filters wird mit 2 ccm Bromsalzsäure gelöst, zur Lösung werden weitere 2 ccm Salzsäure gegeben, man verdünnt mit 100 ccm Wasser, und fällt, nachdem das Brom durch Erhitzen ausgetrieben, nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, das getrocknete Filter mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat getränkt und eingeäschert. Den Rückstand erhitzt man mit wenig Schwefelsäure, verdampft dieselbe und wägt das schwefelsaure Salz. Löst sich dasselbe farblos in Wasser und überschüssigem Ammonhydroxyd, so kann man es als Cadmiumsulfat in Rechnung bringen; zeigt die Lösung eine blaue Färbung, so muss eine Trennung von Kupfer und Cadmium, wie bei der Analyse des Bleies S. 541 angegeben, ausgeführt werden. Bleibt beim Behandeln des Sulfats mit Wasser und Ammoniak ein weisser Rückstand, so ist derselbe auf Zinn zu untersuchen. — Zur Bestimmung des Eisens löst man am besten eine neue Quantität Zink von mindestens 10 g in reiner verdünnter Schwefelsäure, giesst die erkaltete Lösung in ein Becherglas ab, wäscht das schwammige Blei wiederholt aus und bestimmt das Eisen, welches als Oxydulsulfat in Lösung ist, mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat. — Arsen und Schwefel werden meist nur qualitativ nachgewiesen; das erstere mit Hülfe des Marsh'schen Apparates, der Schwefel durch Auflösen des Zinks in Salzsäure und Prüfung der entweichenden Gase mit Bleipapier oder Bleilösung. Enthält die zur Auflösung benutzte Salzsäure Spuren von Schwefligsäure, so erhält man auch durch schwefelfreies Zink eine Reaction auf Schwefelwasserstoff; enthält die Säure Chlor, so wird Entwickelung von Schwefelwasserstoff auch aus schwefelhaltigem Zink ver-

hindert. Eliot und Storer konnten eine für diese Prüfung geeignete Salzsäure nur durch Zersetzung einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure erhalten.

β) Verfahren nach Günther. Ein Verfahren zur Analyse des Rohzinkes ist auch von Günther[1]) angegeben. Zur Gewinnung der Durchschnittsprobe aus einem grösseren Posten Zink werden nach demselben mehrere beliebige Platten ausgewählt, jede derselben wird mit einem grösseren Bohrer mit Hülfe einer kräftigen Maschine an mehreren Stellen vollständig durchbohrt. Die gesammten Bohrspäne werden gut gemischt und entsprechend der stärkeren oder minderen Verunreinigung des Zinks 25 bis 100 g rasch abgewogen. Die quantitative Bestimmung des Schwefels, Antimons und Arsens führt Günther in der Weise aus, dass er 100 bis 125 g des Probegutes in einem mit mehrfach durchbohrtem Korke versehenen Kolben in verdünnter Schwefelsäure vollständig auflöst. Ein bis zum Boden führendes, am Ende aufgebogenes Rohr mit abnehmbarem Trichter dient zur Zuführung der Säure und zuletzt zur Zuleitung von gereinigtem Wasserstoffgas. Die beim Auflösen entwickelten Gase leitet man zunächst durch eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium; hier wird aller Schwefel zurückgehalten und kann als Schwefelcadmium bestimmt werden. Aus der Cyancadmiumlösung tritt das Gas in eine Lösung von Silbernitrat; aus dieser wird durch Arsenwasserstoff metallisches Silber, durch Antimonwasserstoff Antimonsilber gefällt. Der Niederschlag in der Silberlösung wird in concentrirter Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das ausgeschiedene antimonsaure Antimonoxyd auf einem Filter gesammelt; im Filtrate wird das Silber bestimmt. Das durch Arsen gefällte Silber und damit die Menge des im Gase enthaltenen Arsenwasserstoffes findet man, wenn man das an Antimon gebundene vom Gesammtsilber abzieht. — Zur Bestimmung des Chlors im Rohzink werden 25 bis 100 g in äusserst verdünnter chlorfreier Salpetersäure ohne Hülfe von Wärme gelöst, in der filtrirten Lösung wird das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

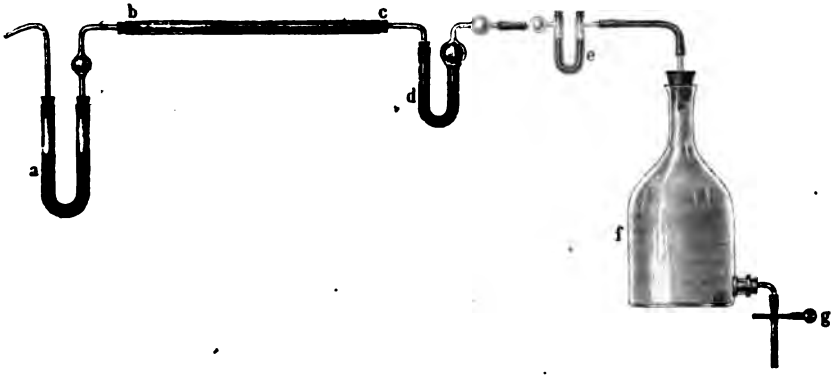
Zinkstaub. *Werthbestimmung desselben.* Der im Handel vorkommende Zinkstaub besteht aus feinem metallischem Zink und ebenso fein zertheiltem Zinkoxyd. Weil der Zinkstaub nur als Reductionsmittel verwendet wird, so ist sein Werth durch den Gehalt an metallischem Zink allein bedingt und die Untersuchung desselben hat sich daher nur auf die Bestimmung seines Reductionsvermögens oder der Menge Wasserstoff, welche er aus Säuren zu entwickeln vermag, zu richten.

α) Methode von Fresenius. R. Fresenius[2]) verbrennt den bei der Auflösung des Zinkstaubes entwickelten Wasserstoff durch glühendes

[1]) Fresenius, Zeitschr. **20**, 503.
[2]) Ebend. **17**, 465.

Kupferoxyd und wägt das gebildete Wasser. Die Anordnung des Apparates (Fig. 158) ist folgende: Zur Aufnahme und Lösung des Zinkstaubes dient ein 100 ccm fassendes Kölbchen, welches mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung reicht bis nahe auf den Boden des Kölbchens eine Sicherheitsröhre, auf welche das zum Eingiessen der Säure dienende Trichterchen mittelst eines Kautschukrohres, welches mit einem Schraubenquetschhahn verschlossen werden kann, aufgesteckt wird. Durch die andere Durchbohrung geht ein aufwärts gebogenes Gasableitungsrohr, welches mit einem kleinen ansteigenden Kühlapparate verbunden ist. Das aus dem Kühler austretende Gas wird durch ein U-förmiges Rohr *a* geführt, welches zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und mit 12 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und tritt aus diesem in ein 34 cm langes Verbrennungsrohr *bc*. Dasselbe enthält an der Seite des eintretenden Gases zwischen zwei Stopfen von Kupferdrahtnetz eine 12 cm lange Schicht von Asbest, welcher zuerst in feuchter, dann

Fig. 158.



in trockener Luft ausgeglüht wurde; der Rest ist mit gut ausgeglühtem grobkörnigem Kupferoxyd gefüllt, welches am Austrittsende durch einen Stopfen von Kupferdrahtnetz oder Asbest festgehalten wird.

Die Verbrennungsröhre steht mit einer U-Röhre *d* in Verbindung, welche zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und ausserdem mit 6 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure beschickt ist; auf diese folgt noch ein Chlorcalciumrohr *e*, welches als Schutzrohr dient und mit einer unten tubulirten Flasche *f* verbunden ist, die mit Wasser gefüllt wird und als Aspirator wirkt. Vor Beginn eines Versuches wird der Apparat vorläufig in der Weise zusammengestellt, dass der Aspirator ohne Zwischenschaltung der U-Röhre *d* und ohne die Chlorcalciumröhre *e* direct mit der Verbrennungsröhre in Verbindung steht. Man öffnet sodann den Schraubenquetschhahn am Sicherheitsrohre des Entwickelungskölbchens ein wenig und lässt mit Hülfe des Aspirators einen Luftstrom durch den Apparat ziehen. Hierauf erhitzt man die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach

zum Glühen und lässt sie im trockenen Luftstrome erkalten. Inzwischen bringt man die abgewogene Menge Zinkstaub, etwa 3 g, in das Entwickelungskölbchen, wägt die Röhre *d*, schliesst *g*, stellt den Apparat zusammen, wie die Fig. 158 zeigt, schliesst den Quetschhahn am Sicherheitsrohre, öffnet *g* wieder und überzeugt sich von dem dichten Schlusse des Apparates. Hierauf erhitzt man die Verbrennungsröhre, so weit sie Kupferoxyd enthält, bis zum Glühen, öffnet den Quetschhahn des Sicherheitsrohres etwas, giesst in das Trichterchen verdünnte Schwefelsäure, welcher ein Tropfen Platinchlorid zugesetzt ist, und lässt dieselbe in das Kölbchen fliessen. Der Quetschhahn sei so weit geöffnet, dass einzelne Luftblasen langsam durch die Säure treten, welche die untere Biegung der Sicherheitsröhre absperrt. Die Wasserstoffentwickelung geht ruhig von statten; von Zeit zu Zeit lässt man wieder Säure, nunmehr ohne Platinchlorid, zufliessen, bis zur völligen Auflösung des Zinks, die in etwa einer Stunde beendet sein soll. Das Gemenge von Wasserstoff und überschüssiger Luft wird in der U-Röhre *a* vollkommen getrocknet, in *bc* verbrennt aller Wasserstoff zu Wasser, welches in der Röhre *d* zurückgehalten wird. Gegen Ende der Zersetzung wird das Entwickelungskölbchen gelinde erhitzt. Man bestimmt die Gewichtszunahme von *d* und bringt für je 9 Gewichtstheile Wasser 32,53 Gewichtstheile Zink in Rechnung. Der Apparat ist sofort zu einer neuen Bestimmung geeignet, weil das während der Operation reducirte Kupferoxyd durch die dem Wasserstoffe beigemengte Luft sogleich wieder oxydirt wird. Doch hat man vor jeder Bestimmung die Schwefelsäure in den beiden U-Röhren zu erneuern.

β) Methode von M. Liebschütz[1]). Dieses Verfahren bestimmt den Gehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink durch die Menge des Kupfers, welche der Zinkstaub aus neutraler Lösung zu fällen vermag. 1 g der Probe, aus welcher etwa vorhandenes Eisen durch den Magneten ausgezogen worden ist, wird in einem Becherglase mit Alkohol befeuchtet und mit einer warmen neutralen Lösung von Kupfervitriol übergossen, während man mit einem Stabe aus starkem Platindraht sorgfältig umrührt. Die Reaction vollendet sich auf diese Weise in wenigen Minuten. Man säuert dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure an, um beigemengte Oxyde zu entfernen, decantirt die Lösung durch ein kleines Filter von dem metallischen Kupfer und wäscht dieses mit heissem Wasser so lange aus, bis im Waschwasser kein Kupfer mehr nachzuweisen ist. Das ausgeschiedene Kupfer wird sammt dem am Platinstäbchen haftenden Theile und der Asche des Filters in Salpetersäure gelöst, und nach einer der beschriebenen Methoden bestimmt. Eventuell ist zuvor vom Zinkstaube herrührendes Blei aus der Lösung zu entfernen. — 1 Gewichtstheil Kupfer entspricht 1,0273 Gewichtstheilen metallischem Zink.

[1]) Fresenius, Zeitschr. **25**, 448; siehe auch Kosmann, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **31**, 237.

γ) Jodometrische Bestimmung des Zinkstaubs nach Topf (Fresenius' Zeitschr. **26**, 286). Bringt man Zinkstaub mit einem Ueberschusse von Jod in neutraler Lösung zusammen, so wird das gesammte metallische Zink in Zinkjodid verwandelt. Wenn man den Ueberschuss des angewandten Jods zurück misst, so erfährt man den Gehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink. Etwa 0,5 g Zinkstaub werden in einem Fläschchen mit 100 ccm Jodlösung, die etwa 2,5 g Jod enthält, übergossen und etwa 20 Minuten stehen gelassen. Man säuert hierauf mit wenigen Cubikcentimetern reiner concentrirter Essigsäure an, welche das im Zinkstaube vorhandene Zinkoxyd löst, lässt nochmals 20 Minuten stehen und titrirt das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung. Hat man einen grossen Ueberschuss von Jod angewendet, so ist es rathsam, nach beendeter Reaction die Lösung auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und einen aliquoten Theil derselben zu titriren. 65,06 Zink werden durch 253,7 Jod angezeigt. — Um zu verhüten, dass Zinkstaub an den Wänden des Fläschchens haften bleibe, namentlich an der Stelle, welche er beim Einfallen zuerst berührte, werden einige Glaskügelchen in die Mischung geworfen. — Enthält der Zinkstaub Blei, wie meistens der Fall, so wird auch dieses in Jodid verwandelt und um diesen Betrag der Gehalt der Probe an metallischem Zink zu hoch erscheinen.

Bestimmung des Schwefels. Der Zinkstaub kann nach A. Wagner zuweilen eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel enthalten — in einem der untersuchten Fälle 0,12 Proc. — Man bestimmt dieselbe, indem man die Gase, welche beim Auflösen von 10 g Zinkstaub in verdünnter Säure sich entwickeln, durch eine Cadmiumlösung leitet und das Schwefelcadmium wägt.

Zinklegirungen. *Messing* (s. S. 534).

8) Nickel und Kobalt.

Uebersicht. Diese beiden Metalle begleiten sich in ihrem natürlichen Vorkommen fast stets und werden, weil sie sich in ihren chemischen Eigenschaften so nahe stehen, aus den Erzen und Hüttenproducten sowohl im Grossen, wie auch bei den Proben zuerst gemeinschaftlich abgeschieden und darauf von einander getrennt. Plattner's Verfahren gestattet, auf trockenem Wege Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth und geringe Mengen Kupfer zu bestimmen; dasselbe liefert bei niedrigen Kupfergehalten dem geübten Probirer sehr genaue Resultate. Die Maassanalyse ist bei der Untersuchung von Kobalt und Nickel haltenden Substanzen von beschränkter Wichtigkeit; das elektrolytische Verfahren hat fast alle anderen Methoden bei der Bestimmung dieser beiden Metalle verdrängt.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *I. Proben auf trockenem Wege.* Plattner's Probe. Siehe Kerl, Metallurgische Probirkunde, 2. Aufl., S. 265 ff. Probirbuch S. 88; Plattner's Löthrohrprobirkunde, herausgegeben von Dr. Th. Richter, 5. Aufl., S. 601.

II. Proben auf nassem Wege. Allgemeines. Alle diese Proben, die maassanalytischen wie die gewichtsanalytischen, erfordern, dass die das Nickel und Kobalt begleitenden Metalle zuerst abgeschieden werden, bevor man die beiden letzteren in diejenigen Verbindungen überführt, in welchen sie bestimmt werden sollen. Die Metalle, von welchen Nickel und Kobalt theils in Erzen, theils in Hüttenproducten (Nickelspeise) oder in Legirungen begleitet werden, sind Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Zink u. s. w. und ihre Abscheidung macht eine Reihe von Operationen nothwendig, von deren sorgfältiger Ausführung die Richtigkeit des Ergebnisses abhängt. Unter den Nickel und Kobalt enthaltenden Erzen, welche zur Darstellung dieser Metalle dienen, nehmen die Schwefel-, Magnet- und Kupferkiese in Hinsicht auf Häufigkeit des Vorkommens die erste Stelle ein. Zu ihnen gesellen sich die nickelreicheren aber weniger häufigen arsenikalischen Nickelerze, wie der Rothnickelkies, Ni As, und Weissnickelkies oder Chloanthit, $NiAs_2$, und die nickelhaltigen Producte der Blei- und Kupferhütten. Seit einer Reihe von Jahren werden grosse Mengen Nickel aus dem auf Neukaledonien vorkommenden Nickelsilicate, dem Garnierite oder Noumeite, gewonnen.

Lösung der Probe. Man wägt von den Schwefel oder Arsen haltenden Erzen und Producten 0,5 bis 1 g der feingepulverten Probe ab, mengt in einem Porcellantiegel innig mit dem vier- bis fünffachen Gewichte einer Mischung von Natriumcarbonat und Schwefel oder mit entwässertem Natriumthiosulfat und schmilzt über der Gaslampe. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit heissem Wasser aus, wäscht die rückständigen Schwefelmetalle mit warmem Wasser und etwas Schwefelnatrium aus und löst dieselben in Königswasser. Oder man löst die Probe direct in Königswasser und dampft zur Verjagung der Salpetersäure auf dem Wasserbade wiederholt mit Salzsäure bis fast zur Trockne. Bleibt abgeschiedener Schwefel ungelöst, so glüht man den Rückstand an der Luft und behandelt die geglühte Masse nochmals mit Salzsäure und Salpetersäure, nimmt nach Vertreibung der letzteren die Salzmasse mit Wasser und Salzsäure auf und filtrirt. In die Lösung, welche auf je 100 ccm 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 enthalten muss, leitet man Schwefelwasserstoff, anfänglich bei 70°, später nochmals bei gewöhnlicher Temperatur. (Sollen in dem Niederschlage Kupfer, Blei und Wismuth bestimmt werden, so geschieht dieses nach den Methoden, welche bei Analyse der Kupfer- und Bleisteine S. 515 angegeben sind.) Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung wird zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und mit Salpetersäure oxydirt. Enthält die

Probe nur wenig Eisen, d. h. nicht mehr als etwa 4 Proc., so kann man zur Scheidung von Nickel direct mit Ammoniak fällen, das Filtrat, wenn es zinkfrei, mit Schwefelsäure eindampfen und die Sulfate von Nickel und Kobalt aus ammoniakalischer Lösung durch Elektrolyse bestimmen.

Zur Abscheidung grösserer Mengen Eisens versetzt man die Lösung, deren Volum etwa 200 bis 300 ccm betragen soll, mit so viel Chlorammonium, dass auf 1 Gewichtstheil Nickel und Kobalt etwa 20 Gewichtstheile Ammoniaksalz treffen, neutralisirt nahezu mit Ammon und fügt dann nach und nach Ammoniumcarbonat in kleinen Antheilen hinzu, so lange der entstehende Eisenniederschlag sich wieder löst. Die Flüssigkeit soll zuletzt trübe erscheinen, ohne dass ein Niederschlag in ihr beobachtet werden kann. Man erhitzt nun langsam zum Sieden und unterhält dieses noch kurze Zeit, nachdem alles Kohlendioxyd ausgetrieben ist. Das basische Eisenoxydsalz, welches sich rasch absetzt, wird mit heissem, etwas Chlorammonium haltendem Wasser ausgewaschen. Den Eisenniederschlag löst man in Salzsäure und fällt wiederum als basisches Salz. Einen Theil des bei der zweiten Fällung erhaltenen Niederschlages löst man wieder, wiederholt die basische Fällung und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Nickel. Findet sich noch ein Nickelgehalt, so muss Lösung und Fällung mit dem ganzen Niederschlage nochmals vorgenommen werden. Die vereinigten Filtrate werden mit etwas Essigsäure, darauf mit schwachem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, und auf ein geringes Volumen eingedampft; die geringe Menge Eisenoxyd und Thonerde, welche manchmal sich noch ausscheidet, wird abfiltrirt. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniumacetat, erwärmt auf etwa 70° und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Der Niederschlag wird sogleich nach dem Absetzen filtrirt und mit Wasser, welches Schwefelwasserstoff und etwas Ammoniaksalz enthält, ausgewaschen. Die Schwefelmetalle werden vom Filter abgespritzt, sammt der Filterasche in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure wird weggedampft.

Ist die Probe zinkhaltig, so fällt man das Zink entweder aus den vereinigten Filtraten der Eisenfällung, nachdem man dieselben mit Ammoniumacetat und überschüssiger Essigsäure versetzt hat, nach S. 516, oder aus der Lösung der Schwefelmetalle in Königswasser. Man versetzt dieselbe mit Natriumcarbonat, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, löst diesen mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Sobald der Niederschlag nicht mehr zunimmt, fügt man zwei bis drei Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und leitet wieder Schwefelwasserstoff hindurch. Der Niederschlag von Schwefelzink wird nach Klärung der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, welches Chlorammonium enthält, gewaschen.

Garnierit wird, auf das Feinste gepulvert, im Platintiegel mit Monokaliumsulfat und etwas Salpeter aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht,

die Lösungen werden nach dem Filtriren vereinigt, mit Ammoniak neutralisirt und Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd als basisch essigsaure Salze gefällt. Der Niederschlag muss nochmals in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt werden. Die Filtrate von beiden Fällungen werden mit Ammon versetzt, ohne dass jedoch alle Essigsäure neutralisirt wird, die Flüssigkeit erhitzt man zum Sieden und behandelt heiss mit Schwefelwasserstoff, um Nickel und Kobalt von der Magnesia zu trennen. Die Schwefelmetalle wäscht man mit Wasser, welches Natriumacetat und Schwefelwasserstoff enthält, und löst sie in Königswasser.

1) *Maassanalytische Methoden.* Dieselben erheischen, wie bereits erwähnt, die vorhergehende Abscheidung der begleitenden Metalle. Die Schärfe der durch sie erzielten Ergebnisse kommt der durch Gewichtsanalyse erreichbaren nicht gleich; doch können diese Methoden als Betriebsproben gute Dienste leisten.

α) Künzel's Probe der Nickel- und Kobaltbestimmung. Dieses Verfahren ist die Anwendung der von Pelouze angegebenen Methode der volumetrischen Kupferbestimmung auf die Bestimmung von Nickel und Kobalt. Zu einer mit Ammoniak übersättigten Nickellösung, welche in einer Kochflasche erhitzt wird, setzt man so lange eine titrirte Lösung von Natriumsulfid, bis alles Nickel gefällt ist. Man giebt das Natriumsulfid nur in kleinen Antheilen zur Nickellösung und erhitzt nach jedem Zusatze aufs Neue zum Sieden. Die anfänglich blaue Flüssigkeit über dem Niederschlage wird allmälig entfärbt. Die vollständige Ausfällung erkennt man daran, dass eine ammoniakalische Silberlösung oder Nitroprussidnatrium von einem Tropfen der klaren Lösung gefärbt werden. Frisch gefälltes Schwefelnickel bewirkt diese Färbung auch. Man verfährt deshalb vortheilhaft in der Weise, dass man einen Streifen Filtrirpapier in die ausgefällte Lösung eintaucht; das Schwefelnickel bleibt an dem Rande hängen, während die Flüssigkeit aufgesaugt, und durch Betupfen mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Nitroprussidnatrium geprüft wird. — Die Schwefelnatriumlösung bereitet man, wie bei der Zinkprobe (S. 585) beschrieben worden ist. Man stellt sie mit reinem Nickelsalz so ein, dass 1 ccm 0,01 g Nickel ausfällt. Da Kobalt fast genau das Atomgewicht des Nickels besitzt, so giebt eine auf Nickellösung eingestellte Schwefelnatriumlösung auch den Gehalt einer Lösung von Nickel und Kobalt richtig an.

β) Winkler's Probe für Kobalt[1]). Wenn auf eine Lösung von Kobaltchlorür Kaliumpermanganat und Quecksilberoxyd gleichzeitig einwirken, so wird das Kobalt als Sesquihydroxyd gefällt und gleichzeitig die Uebermangansäure in Mangansuperhydroxyd übergeführt. Die Reaction versinnlicht folgende Gleichung: $6\,CoCl_2 + 2\,KMnO_4 + 5\,HgO + 11\,H_2O = 3\,Co_2(OH)_6 + 2\,MnO_2, HO + 5\,HgCl_2 + 2\,KCl$.

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3 265 und 420; Cl. Winkler, Die Maassanalyse, Freiberg 1883, S. 72.

Die vollständige Ausfällung des Kobalts giebt sich durch bleibendes Auftreten der Uebermangansäure-Färbung zu erkennen. Die Reaction bleibt auch bei Anwesenheit von Nickel nur auf das Kobalt beschränkt und gestattet daher die Bestimmung des Kobalts neben Nickel; nur wenn das letztere stark vorwaltet, fallen die Ergebnisse zu hoch aus; es ist dann nöthig, das Kobalt mit Kaliumnitrit abzuscheiden (s. u. S. 602), den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, zur Trockne zu verdampfen, das Chlorid mit Wasser aufzunehmen und alsdann zu titriren. Die Gegenwart von Mangan ist unzulässig, da dasselbe wie Kobalt durch Permanganat gefällt wird; dagegen braucht Eisenoxyd vor der Titrirung nicht entfernt zu werden, da es durch Quecksilberoxyd, zugleich mit Phosphorsäure und Arsensäure, welche störend wirken würden, gefällt wird. Um diese Säuren zu entfernen, muss man sogar Eisenchlorid hinzugeben, wenn der Eisengehalt der Lösung nicht hinreichend sein sollte, um mit den beiden Säuren basische Salze zu bilden. Salpetersäure und Schwefelsäure sind ebenfalls hinderlich; erstere wird durch Abdampfen mit einem Ueberschusse von Salzsäure, letztere durch Zusatz von Baryumchlorid entfernt; der Niederschlag von Baryumsulfat braucht nicht abfiltrirt zu werden. — Der Wirkungswerth der Permanganatlösung muss mit Kobaltlösung festgestellt werden. Um sich reines metallisches Kobalt zu verschaffen, wird reines krystallisirtes Purpureokobaltchlorid in einem Strome von Wasserstoffgas allmälig erhitzt und zuletzt mässig geglüht. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten und gewinnt das Metall theils in Schwammform, theils in Gestalt glänzender Häute. Davon löst man 5 g in Chlorwasserstoffsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und verdünnt auf 1 Liter. Die Permanganatlösung stellt man so ein, dass ein Kubikcentimeter derselben dem gleichen Volumen der Kobaltlösung äquivalent ist, also 0,005 g Kobalt anzeigt. Nach der oben entwickelten Reactionsgleichung würden dazu 4,4627 g reines krystallisirtes Kaliumpermanganat im Liter erforderlich sein. Da aber immer ein kleiner Theil des Kobalts als Kobaltoxydul in Verbindung mit dem Manganhyperoxyde ausfällt, wäge man 4,5 g des krystallisirten Salzes ab, bringe die Lösung desselben auf ein Liter, bestimme den Wirkungswerth desselben mit der Kobaltlösung von bekanntem Gehalte und verdünne nach dem Ausfalle des Versuches auf die erforderliche Stärke. — Zur Darstellung des Quecksilberoxydes löst man Quecksilberchlorid in einem hohen Becherglase in heissem Wasser und setzt so lange Kaliumhydroxyd hinzu, bis der anfänglich braune Niederschlag rein gelb geworden ist. Man giesst die alkalische Flüssigkeit vom Niederschlage ab, wäscht durch wiederholte Decantation mit heissem Wasser aus und bewahrt das reine Oxyd in Schlammform in einer Flasche auf.

Zur Ausführung des Versuches versetzt man die kobalthaltige Lösung, nachdem man nöthigenfalls die gelösten Salze in der bereits angegebenen Weise in Chlorverbindungen übergeführt hat, mit einer über-

schüssigen Menge aufgeschlämmten Quecksilberoxydes und lässt zu der kalten Flüssigkeit unter stetem Umschwenken Kaliumpermanganat aus der Chamäleonbürette zutropfen. Die Ausscheidung eines dunklen Niederschlages beginnt sofort; derselbe setzt sich anfangs schwierig, gegen Ende der Operation aber ziemlich schnell zu Boden. Der Eintritt bleibender Röthung der geklärten Flüssigkeit bezeichnet das Ende der Fällung; ein allmäliges Nachbleichen beachtet man nicht.

Hat man nach der Methode von Künzel in einem abgemessenen Theile einer Lösung von Kobalt und Nickel den Gehalt derselben an beiden Metallen, und in einer zweiten Portion derselben Lösung den Kobaltgehalt nach Winkler's Verfahren bestimmt, so ergiebt die Differenz der beiden Bestimmungen den Nickelgehalt der Lösung.

2) *Elektrolytische Probe.* Diese Probe hat fast alle anderen Methoden aus dem Gebrauche verdrängt; sie gewährt neben bequemer Ausführbarkeit die schärfsten Resultate. Der galvanische Strom fällt Nickel und Kobalt vollständig aus der Lösung der neutralen Sulfate, welche mit essigsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Alkali versetzt sind; doch zieht man fast allgemein vor, die Fällung aus der ammoniakalischen Lösung vorzunehmen. Dabei ist die Anwesenheit von Ammonnitrat und namentlich von Ammoniumchlorid zu vermeiden, weil diese Salze die Fällung verzögern, ja sogar die vollständige Ausfällung verhindern; Ammoniumsulfat dagegen wirkt durch Verminderung des Leitungswiderstandes der Abscheidung förderlich. Hat man nach dem oben beschriebenen Verfahren eine von den übrigen Metallen freie Lösung von Nickel und Kobalt erhalten, so dampft man dieselbe nach Zusatz von Schwefelsäure ein, raucht den Ueberschuss der letzteren ab, löst den Rückstand in Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Nach Bergmann und Fresenius sind die günstigsten Verhältnisse dann erreicht, wenn in 200 ccm Lösung 0,1 bis 0,15 g metallisches Nickel als Nickeloxydulsulfat, 2,5 bis 4 g Ammoniak (NH_3) und 6 bis 9 g Ammoniumsulfat enthalten sind. Der Strom soll 180 ccm Knallgas in der Stunde entwickeln. Unter diesen Umständen ist die Ausfällung in 5 bis 6 Stunden beendet, was an dem Verschwinden der anfänglich blauen Färbung der Lösung sich zu erkennen giebt.

Einzelne Tropfen derselben dürfen sodann mit dem Braun'schen Reagens — 2 Tropfen Kaliumsulfocarbonat in einem mit Wasser halbgefüllten Reagenscylinder mit 5 bis 6 Tropfen Ammoniak versetzt — nur noch eine schwach rosenrothe Farbe hervorrufen. Nickel und Kobalt werden auf der Kathode in cohärentem Zustande mit metallglänzender Oberfläche niedergeschlagen. Man wäscht ohne Unterbrechung des Stromes aus, trocknet in dem über einer heissen Platte aufsteigenden Luftstrome und wägt.

3) *Gewichtsanalytische Probe.* Statt durch Fällung mittelst des galvanischen Stromes lassen sich Nickel und Kobalt auch nach folgendem

Verfahren bestimmen[1]). Die Lösung der beiden Metalle, aus welcher das Eisen als basisches Sulfat abgeschieden worden ist, wird mit Essigsäure angesäuert, dann mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und durch Abdampfen concentrirt. Ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd oder Thonerde, welcher hierbei etwa ausfällt, wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Ammon niedergeschlagen; das Filtrat wird mit der Hauptmenge der Flüssigkeit vereinigt. Man macht nun die Lösung mit Essigsäure deutlich sauer, versetzt mit Ammonacetat, erwärmt und leitet einen andauernden Strom Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des Gases hindurch. Der Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt wird abfiltrirt, vom Filter in ein Becherglas gespritzt und das Filter eingeäschert. Das Filtrat wird in der Wärme concentrirt und zur Ausfällung der letzten Spuren Kobalt und Nickel mit Schwefelammon und dann mit Essigsäure versetzt. Das vom Filter abgespritzte Schwefelnickel wird sammt der Filterasche mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis zur völligen Lösung der Sulfide behandelt, die Lösung dann zur Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filter wird eingeäschert, die Asche gleichfalls mit Salzsäure ausgezogen und die Lösung zur Hauptlösung hinzugegeben. Man fällt dieselbe aus, indem man sie in erhitzte überschüssige reine Kalilauge, welche am besten in einer grossen Platinschale sich befindet, eingiesst. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, noch etwas feucht mit dem Filter in einen Rose'schen Tiegel gebracht und erst gelinde, dann stärker unter Luftzutritt erhitzt, bis das Filter völlig eingeäschert ist. Nun führt man einen Strom reinen Wasserstoffgases in den Tiegel ein und glüht zur völligen Reduction der Oxyde, bis das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Die gewogenen Metalle behandelt man zuerst im Tiegel mit siedendem Wasser. Zeigt dasselbe alkalische Reaction oder einen Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure, so müssen die Metalle mit kochendem Wasser erschöpft, nochmals im Wasserstoffstrome geglüht und wieder gewogen werden. Auch jetzt sind dieselben in der Regel noch nicht völlig rein. Man löst sie in Salpetersäure und filtrirt eine geringe Menge Kieselsäure, welche ungelöst zurückbleibt, auf einem kleinen Filterchen ab. Die salpetersaure Lösung wird mit Ammoniak fast neutralisirt und dann mit überschüssigem Ammoniumcarbonat gelinde erwärmt; dadurch entsteht noch ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde, welcher auf dasselbe Filterchen gegeben wird, das bereits die Kieselsäure enthält. Man äschert das Filter ein, glüht den Rückstand im Wasserstoffstrome und zieht das Gewicht desselben von demjenigen der Metalle ab. Kieselsäure und Thonerde dürfen nicht durch Kobalt blau gefärbt erscheinen. Noch kann das Nickel

[1]) Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., 2. Bd., S. 392.

etwas Magnesia enthalten, welches aus der mit Ammoniak übersättigten blauen Lösung durch einen geringen Zusatz von Ammoniumphosphat ausgefällt wird. Doch fällt dadurch aus kobaltreichen Lösungen auch Kobaltammoniumphosphat, und man muss zur Trennung des Kobalts und Magnesiums den Niederschlag in Essigsäure lösen und das Kobalt durch Schwefelwasserstoff niederschlagen.

III. Trennung von Nickel und Kobalt. a) Zur Trennung der beiden Metalle wird der galvanische Niederschlag oder das mit Wasserstoff reducirte Metallgemisch in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft, und durch Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat neutralisirt. Hierauf fügt man eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit in sehr beträchtlichem Ueberschusse hinzu, säuert die Lösung mit verdünnter Essigsäure schwach an und lässt etwa 48 Stunden stehen; aus verdünnten kobaltarmen Lösungen erfolgt die vollständige Abscheidung noch langsamer. Das gelbe Doppelsalz wird mit einer starken Lösung von Kaliumchlorid oder -acetat gewaschen, in Salpetersäure gelöst und das Kobalt entweder elektrolytisch aus der ammoniakalischen Lösung oder nach der Fällung mit Kaliumhydroxyd und Reduction mit Wasserstoff als Metall bestimmt.

b) Enthält die Probe viel Kobalt neben kleineren Nickelmengen, so wendet man zur Trennung besser die ursprünglich von Liebig angegebene Methode an, welche von Gauhe [1]) näher studirt worden ist. Die Lösung, welche nur die beiden Metalle enthalten darf, wird durch Abdampfen von dem grössten Theil des Säureüberschusses befreit, mit Kaliumhydroxyd nahezu neutralisirt und mit reinem Cyankalium so lange versetzt, bis der anfängliche Niederschlag sich wieder gelöst hat. Man fügt noch einen Ueberschuss von Cyankalium hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor oder versetzt dieselbe mit Brom. Die Reaction derselben soll stets stark alkalisch sein, weshalb man wiederholt Zusätze von Kalilauge giebt. Leitet man Chlor in die Lösung, so wird die Fällung des Nickels als schwarzes Nickelhydroxyd in einer Stunde vollendet sein, wovon man sich durch Herausnahme einer Probe, welche man noch weiter mit Chlor oder Brom behandelt, überzeugen kann. Der Niederschlag wird filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen, darauf in Salzsäure gelöst und das Nickel elektrolytisch gefällt.

Nickelspeise. Die vollständige Analyse einer Nickelspeise geschieht nach demselben Verfahren, wie die des Kupfersteines.

Erzeugniss. Handelskobalt und -Nickel [2]). Das Nickel wird als Metall in der Form kleiner Würfel, seit einigen Jahren auch in gewalzten und gegossenen Platten, welche als Elektroden beim Vernickeln

[1]) Fresenius, Zeitschr. 5, 75; Quantit. chem. Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 584.
[2]) Siehe Fresenius, Quantit. Anal., 6. Aufl., 2. Bd., S. 398.

dienen, in den Handel gebracht. Die grössere Menge des erzeugten Nickels dient zu Legirungen, theils Münzlegirungen (Kupfer und Nickel), theils zu Neusilber und ähnlichen Metallmischungen. Kobalt dient nur zur Darstellung von Smalte, blauen Gläsern und Glasuren und wird deshalb fast allein als Oxydul gewonnen.

Das metallische Nickel enthält ein bis drei Procent Verunreinigungen; dieselben bestehen ausser dem in geringen Mengen stets vorhandenen Kobalt, aus Kupfer, Eisen, Spuren von Arsen und Antimon, kleinen Mengen von Kohle und Schwefel; häufig werden im Würfelnickel auch Kalk, Magnesia, Thonerde, Kieselerde, zuweilen auch Spuren von Alkalien gefunden. Hat man die Analyse von Platten vorzunehmen, so werden Bohrspäne oder Feilspäne von denselben entnommen. Erhält man als Probematerial eine Anzahl von Würfeln, aus welchen sich eine Durchschnittsprobe nicht anfertigen lässt, so bestimmt man das Gewicht derselben und löst die ganze Menge in Salpetersäure. Ein unlöslicher Rückstand wird auf gewogenem Filter gesammelt; Lösung und Waschwasser bringt man in eine gewogene Maassflasche mit Stöpsel, füllt dieselbe bis zur Marke, wäscht und wägt. Von dieser Lösung hebt man zur Nickelbestimmung ein Volumen ab, welches etwa 0,5 bis 1,0 g Nickel enthält, lässt dasselbe in ein tarirtes Gläschen auslaufen und wägt genau. Dann dampft man zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure wieder auf und behandelt die Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Um nicht mit etwa vorhandenem Kupfer gleichzeitig Nickel auszufällen, setzt man zu je 100 ccm Lösung etwa 10 ccm Salzsäure. Man filtrirt den Niederschlag und fällt aus dem Filtrat, nachdem man dasselbe mit etwas Salpetersäure gekocht hat, zuerst das Eisen mit überschüssigem Ammon, filtrirt, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt abermals bei Kochhitze mittelst Ammoncarbonat als basisches Salz (nach Seite 599). Die vereinigten Filtrate werden mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung das Nickel sammt der geringen Menge Kobalt elektrolytisch gefällt. — Ist der Eisengehalt ein sehr geringer, so kann die umständliche Abscheidung desselben unterbleiben, ohne dass die Bestimmung des Nickels durch Elektrolyse beeinträchtigt wird; man führt dasselbe in das Sulfat über und übersättigt mit Ammoniak. — Die Scheidung des Eisens von Nickel und Kobalt gelingt in einer Operation nach dem von Cl. Zimmermann beschriebenen Verfahren [1]). Man versetzt die Lösung der drei Metalle mit Rhodanammonium im Ueberschusse, wobei die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids auftritt; sodann wird tropfenweise eine Lösung von Mononatriumcarbonat hinzugegeben, bis die rothe Farbe des Eisenrhodanids eben verschwunden ist. Dadurch wird alles Eisen als Eisenoxydhydrat gefällt, welches frei ist von Nickel und Kobalt sowie von Alkali; es wird mit kochendem Wasser, dem etwas

[1]) Fresenius, Zeitschrift 20, 414.

Rhodanammonium zugesetzt ist, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zur Zerstörung der Rhodanverbindung mit Salpetersäure in kleinen Antheilen erhitzt, wie bei der Trennung von Zink und Eisen S. 591 angegeben. Die Lösung dampft man darauf mit Schwefelsäure ein und elektrolysirt nach Uebersättigen mit Ammoniak.

Aus einem grösseren Gewichte, etwa 5 g, des Probematerials oder aus dem entsprechenden Volumen der Lösung bestimmt man, nachdem die Kieselsäure abgeschieden worden ist, Kupfer, Antimon und Arsen; im Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage Eisen und Thonerde durch Fällen mit Ammonhydroxyd und nach Wiederauflösen des Niederschlages durch Abscheiden als basische Salze. Da in der ammoniakalischen Nickellösung etwas Thonerde gelöst bleiben kann, so säuert man die vereinigten Filtrate mit Essigsäure an und fügt dann vorsichtig einen ganz geringen Ueberschuss an Ammoniak hinzu. Scheiden sich nach längerem Stehen in gelinder Wärme Flöckchen von Thonerde aus, so werden dieselben abfiltrirt und dem Niederschlage von Eisenoxyd und Thonerde hinzugegeben; darauf nimmt man die Trennung derselben vor. Die von den Thonerdeflöckchen abfiltrirte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und warm mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat versetzt man mit Ammonhydroxyd, dann mit etwas Schwefelammonium und säuert wieder mit Essigsäure an. Ein schwärzlicher Niederschlag wird, nachdem man die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt hat, mit den durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfiden des Nickels und Kobalts vereinigt und aus denselben lediglich das Kobalt nach S. 604 bestimmt. Das Gewicht desselben muss von der durch Elektrolyse gefundenen Gesammtmenge von Nickel und Kobalt abgezogen werden. Das Filtrat, welches von den letzten Spuren der beiden Metalle befreit ist, wird in einer Platinschale eingedampft; die Ammonsalze werden verflüchtigt und im Rückstande Kalk, Magnesia und Alkalien bestimmt. — Aus der salpetersauren Auflösung von etwa 10 g der Probe bestimmt man die Schwefelsäure, welche sich aus dem Schwefel im Nickel gebildet hat. Man dampft die Lösung nahe zur Trockne, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Ammonhydroxyd, so dass die Lösung noch schwach sauer bleibt und fällt mit Chlorbaryum. Der Rückstand, welcher beim Auflösen des Nickels ungelöst geblieben ist, wird, sofern er nicht zu unbedeutend, vom Filter abgenommen und gleichmässig zerrieben. In einem Theile desselben bestimmt man den Schwefel durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumcarbonat, den anderen schliesst man mit Soda, der eine geringe Menge Salpeter zugemischt ist, auf und bestimmt in der Lösung der Schmelze kieselsaure Thonerde und etwa noch vorhandene andere Bestandtheile.

Nach G. Langbein[1]) wird bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels aus einer ammoniakalischen Nickel und Mangan haltenden Lösung nicht sämmtliches Mangan als Hyperoxyd an der Anode, sondern ein

[1]) Fresenius' Zeitschr. 26, 731.

Theil mit dem Nickel als Metall niedergeschlagen. Er bewirkt deshalb die Fällung des Eisenoxydes durch Ammon bei Abwesenheit von Chlorammonium, wobei auch das Mangan ausgeschieden wird. Etwa 2 g der Nickelplatte werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser verdünnt, Kieselsäure und Kohle filtrirt man ab. Aus der Lösung wird nach Zusatz von Schwefelsäure das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Die kupferfreie Flüssigkeit wird mit 5 ccm Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man auf etwa 100 ccm, fällt unter Erwärmen mit Ammon und lässt in der Wärme fünf bis sechs Stunden stehen. Das Eisenhydroxyd, welches sämmtliches Mangan nebst etwas Nickel enthält, wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen in etwas Schwefelsäure gelöst; die Fällung mit Ammon nimmt man ein zweites und drittes Mal vor. Im Niederschlage werden Eisen und Mangan bestimmt, aus einem aliquoten Theile der Lösung fällt man Nickel und Kobalt elektrolytisch: die ausgefällte Lösung dient zur Bestimmung des Magnesiums.

Zur directen Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel kann man sich, wie zur Kohlenstoffbestimmung des Eisens, der Kupferammoniumchloridmethode von Mc. Creath und Ullgren bedienen. Doch wirkt, wie W. E. Gard[1]) angiebt, das Kupferammoniumchlorid langsamer auf Nickel als auf Eisen. Während die Zersetzung des letzteren in drei bis vier Stunden sich vollzieht, sind beim Nickel zwei bis drei Tage erforderlich. Kupferchlorid wirkt noch weit langsamer und eignet sich deshalb nicht zur Anwendung.

Legirungen. 1) *Kupfer und Nickel*[2]). Eine Legirung von 75 Proc. Kupfer und 25 Proc. Nickel dient in den Vereinigten Staaten, in Belgien und im Deutschen Reiche zur Ausprägung von Scheidemünzen. Von diesem Mischungsverhältnisse darf in Deutschland der Nickelgehalt nicht mehr als um $^1/_2$ Proc. abweichen; ebenfalls ist ein Gehalt von mehr als 1 Proc. fremder Metalle unstatthaft. Die Analyse solcher Legirungen kann durch Elektrolyse allein geschehen. Man löst dieselben in Salpetersäure, versetzt mit Schwefelsäure, nachdem nöthigenfalls ein zu grosser Ueberschuss der ersteren Säure durch Abdampfen entfernt worden ist und schlägt aus der sauren Lösung das Kupfer durch den elektrischen Strom nieder. Die entkupferte Flüssigkeit und die Waschwasser werden eingedampft, nach Verjagung der freien Säure wird mit Ammonhydroxyd übersättigt und nun das Nickel elektrolytisch gefällt.

Will man Kupfer und Nickel durch Schwefelwasserstoff trennen, so ist zu beachten, dass nur durch die Gegenwart von viel freier Säure die Fällung merklicher Mengen von Nickel verhindert wird; man bedarf dazu auf 100 ccm Lösung entweder 8 bis 10 ccm Salpetersäure vom spec.

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 37, 200.
[2]) E. Busse, Fresen. Zeitschr. 17, 53.

Gew. 1,18 oder 1,5 ccm concentrirter Schwefelsäure. Es ist deshalb zu empfehlen, das Kupfer als Rhodanür zu fällen. Man dampft die salpetersaure Lösung der Legirung mit Schwefelsäure ein, versetzt nach Austreibung der Salpetersäure mit wässeriger Schwefligsäure und mit Rhodanammonium in geringem Ueberschusse und lässt über Nacht stehen. Das Kupferrhodanür sammelt man entweder auf gewogenem Filter und wägt es nach dem Trocknen bei 105°, oder man verwandelt es in Kupfersulfür. In diesem Falle röstet man es zur Zerstörung der Rhodanverbindung, bestreut dann mit Schwefel und glüht im Wasserstoffstrome. Die vom Rhodanür abfiltrirte Lösung wird mit Salpetersäure eingedampft und das Nickel elektrolytisch bestimmt.

2) *Kupfer — Nickel — Zink.* Legirungen, welche aus diesen drei Metallen in mannigfachen Verhältnissen gebildet werden, sind zahlreich und werden mit verschiedenen Namen bezeichnet. Sie sind schon seit langer Zeit in China dargestellt worden. (Pack-fong, verderbt aus Pack-Tong: weisses Kupfer.) In Deutschland werden diese Legirungen „Neusilber" benannt; synonyme Bezeichnungen dafür sind Argentan, Alpaka, Argent allemande, silverine, minargent, alfénide, maillechort, — german silver, tutenag. Unter Christofle und Chinasilber ist versilbertes Argentan zu verstehen. Die Analyse dieser Metallgemische ergiebt sich aus dem bereits Abgehandelten. Sie werden in Salpetersäure gelöst; etwa vorhandenes Silber wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Die Fällung des Kupfers geschieht entweder als Rhodanür — wie oben angegeben ist — oder durch Schwefelwasserstoff, wobei die Lösung genügend mit freier Säure zu versetzen ist, um das Ausfallen von Nickel und Zink zu verhüten. Das Filtrat vom Schwefelkupfer und die Waschwasser werden eingeengt; der grössere Theil der freien Säure wird verjagt. Der mit Wasser verdünnte Rückstand wird mit Natriumcarbonat vorsichtig versetzt, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, welchen man durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder in Lösung bringt. In diese fast neutrale Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag von Schwefelzink nicht mehr zunimmt, fügt dann nur ein paar Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und leitet noch einige Zeit Schwefelwasserstoff hindurch. Man erhält das Zink als schneeweisses dichtes Sulfid, welches man nach zwölf Stunden abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem etwas Ammoniumnitrat zugefügt ist, vollständig auswäscht, und als Zinksulfid bestimmt. Aus dem Filtrate verjagt man den Schwefelwasserstoff und bestimmt das Nickel elektrolytisch, nachdem es durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt worden ist.

9) Zinn.

Uebersicht. Das Material zur Darstellung des Zinns bildet fast ausschliesslich das natürliche Zinnoxyd, der Zinnstein (Kassiterit); von geringerer Bedeutung ist der Zinnkies, ein aus Zinnsulfid, Kupfersulfür, Eisensulfür und Schwefelzink bestehendes Mineral. Der Zinnstein gehört zu den schwieriger reducirbaren Oxyden; deshalb fallen beim Verschmelzen desselben zinnreiche Schlacken und Legirungen (z. B. die aus Zinn und Eisen bestehenden Härtlinge), welche nochmals verarbeitet werden und der Untersuchung ebenso wie der Zinnstein unterliegen. Für die Zinnlegirungen sind die Untersuchungsmethoden auf nassem Wege die allein brauchbaren. Wenn für die Gehaltsbestimmung des Zinnerzes auf den Hüttenwerken auch das trockene Probirverfahren bevorzugt wird, so muss das Probegut doch häufig einer Vorbereitung auf nassem Wege unterworfen werden, um diejenigen Oxyde zu entfernen, welche gleichzeitig mit dem Zinn Reduction erleiden und sich mit demselben legiren.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Trockene oder combinirte trockene und nasse Proben.* (Ausführliches darüber siehe Kerl, Metallurgische Probirkunst, 2. Aufl., S. 479 ff.) Die trockene Probe kann nur auf Substanzen angewendet werden, welche das Zinn als Oxyd enthalten. Sie bezweckt die Reduction des Zinnoxyds und die Verschlackung der beigemengten Erden und Metalloxyde. Ist das Zinnerz frei von anderen metallischen Oxyden und nur von wenig erdigen Beimengungen begleitet, so werden, nach Vorschrift der deutschen Zinnprobe, 5 g (ein Probircentner) mit 0,75 bis 1 g Kohlenstaub innig zusammengerieben und in eine sogenannte Kupfertute eingetragen; darauf schüttet man 12 bis 15 g eines Gemenges von zwei Theilen Pottasche oder wasserfreier Soda und einem Theil Mehl nebst 1 bis 1,25 g Boraxglas hinzu; nachdem endlich eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Kohle hinzugegeben sind, wird die bedeckte Tute in einer Muffel oder im Windofen einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt und nach dem Abflammen noch $^3/_4$ bis 1 Stunde der angehenden Weissglühhitze überlassen. Nach dieser Zeit nimmt man den Tiegel vorsichtig aus dem Ofen, lässt denselben erkalten und trennt dann den Zinnkönig von der Schlacke. Ist die Probe gut gerathen, so erscheint die Schlacke farblos oder schwach grünlich, der König zinnweiss, dehnbar und blank; kleine Späne desselben werden vom Magneten nicht angezogen. Das Zinn vereinigt sich nicht immer leicht zu einem einzigen Regulus. Sieht man in der Schlacke Körner eingemengt, so muss man dieselbe zerreiben, schlemmen und die Metallkörner mit dem Regulus wägen.

Die cornische Zinnprobe lässt das Erz (50 bis 100 g) nur mit 25 Proc. Anthracit und etwas Flussspath beschicken; sie ergiebt den Zinngehalt mit einem Verlust von etwa 10 Proc. — angeblich soll ein gleicher Verlust beim englischen Flammofenprocesse eintreten und die Probe also das im Grossen gewinnbare Metallquantum angeben — und erheischt noch eine Raffination des ausgebrachten Rohzinnes.

Da es schwierig ist, das reducirte Zinn in einem einzigen Metallkönige zu sammeln, so mischt Winkler das Erz (5 g) mit dem gleichen Gewichte Kupferoxyd, beschickt und schmilzt im Uebrigen wie oben angegeben worden ist. Man erhält hierbei eine grüngefärbte durchsichtige Schlacke und ein weisses sprödes Zinnkupferkorn. Von dem Gewichte desselben bringt man den Kupfergehalt des angewendeten Kupferoxydes in Abzug; die Differenz stellt den Zinngehalt der Probe dar. Man erhält nach dieser Methode einen höheren Zinngehalt, als ohne Zusatz von Kupferoxyd.

Die Cyankaliumprobe nach Levol beugt dem durch die hohe Temperatur, welche man zur Reduction des Zinns bei der deutschen und cornischen Zinnprobe anwenden muss, durch Verflüchtigung verursachten Verluste vor, weil sie den Reductionsprocess bei niedrigerer Temperatur vollendet. Bei derselben werden 2 g Zinnstein, welcher, wenn nöthig, durch Rösten und Behandeln mit Salzsäure (siehe unten) vorbereitet worden ist, fein gepulvert, mit 20 Proc. Holzkohlenpulver innig gemengt und in einem Porcellantiegel $^1/_4$ Stunde lang in der Muffel stark geglüht; dann schüttet man gepulvertes Cyankalium auf die Masse, erhitzt noch etwa 5 Minuten und erhält auf diese Weise das Zinn in einem Regulus vereinigt und eine fast völlig zinnfreie Schlacke. Enthält das Erz Kieselsäure, so bringt man ein Gemenge von 10 g Erz, 3 bis 8 g Eisenoxyd und 40 g Cyankalium in einen mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel, bedeckt mit Cyankalium und dieses wiederum mit Kohlenstaub, lutirt den Tiegel und erhitzt denselben $^1/_2$ bis 1 Stunde auf eine hohe Temperatur. — Das Cyankalium muss frei von Sulfat sein, um die Bildung von Schwefelzinn zu vermeiden, welches in der Schlacke hinterbleibt.

Das hohe specifische Gewicht des Zinnerzes (6,8 bis 7) gestattet, dasselbe von erdigen Beimengungen, mit welchen es oftmals auftritt, durch Schlämmen zu befreien. Dieses Reinigungsverfahren ist stets vorzunehmen, wenn die Menge solcher Beimengungen nicht unbeträchtlich erscheint und kann in einem Becherglase oder auf dem Sichertroge ausgeführt werden. Die häufigen metallischen Begleiter des Zinnsteines lassen sich durch ein blosses Schlämmverfahren nicht entfernen, da ihr specifisches Gewicht dem des Zinnsteines sehr nahe liegt, oder dasselbe noch übertrifft (Wismuth, Wolfram, Arsenkies, Eisenglanz). Sie werden deshalb entweder mit Königswasser gelöst, welches den Zinnstein nicht angreift, oder, wenn das Erz Zinnkies enthält, todtgeröstet, worauf man die Oxyde durch eisenfreie, farblose Salzsäure, welche man fast bei Koch-

hitze etwa eine halbe Stunde auf das Röstgut einwirken lässt, auszieht. Die gelbgefärbte Säure wird durch ein Filter gegossen, der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen, dieses wieder durch das Filter gegeben und die Behandlung mit frischer Säure wiederholt, bis sich kein Eisen mehr löst. Zuletzt wäscht man bis zum Verschwinden der sauren Reaction, trocknet den Rückstand im Glase und auf dem Filter, verbrennt dieses und unterwirft beide Rückstände dem reducirenden und solvirenden Schmelzen. Bei einem grösseren Wismuthgehalte trübt sich das Waschwasser von basischem Wismuthsalz; man muss in solchem Falle mehrmals mit verdünnter Salzsäure und dann erst mit Wasser decantiren. — Wolfram wird von der Salzsäure gar nicht, wohl aber durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat zersetzt. Zinnsilicat wird von Salzsäure nur unvollständig angegriffen, schmelzendes Monokaliumsulfat zerlegt es vollkommen, ohne Zinnoxyd zu lösen. Die Schmelze wird mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, aufgekocht und mit warmem Wasser gewaschen; die Basen gehen hierbei in Lösung, während Zinnoxyd, Kieselsäure und Wolframsäure zurückbleiben. Letztere kann durch Ammoniak ausgezogen werden, doch geht sie auch, wie die Titansäure, beim reducirenden Schmelzen in die Schlacke über. Enthält die Probe Blei, wie z. B. Emaille, so erhält man durch die Reduction ein bleihaltiges Zinn, aus welchem letzteres durch Salpetersäure als Zinnoxyd ausgeschieden wird.

Nasse Proben. Maassanalytische Proben. Jodometrisches Verfahren nach Lenssen. Nach dieser Methode wird das Zinn, welches als Zinnchlorür vorhanden sein muss, durch Jodlösung oxydirt; die Blaufärbung von zugesetztem Stärkekleister zeigt den Endpunkt der Oxydation an. Um das Zinn des Zinnerzes in Zinnchlorür überzuführen, reducirt man dasselbe durch Glühen mit Kohle, wie Levol vorschreibt, und extrahirt das Metall mit heisser Salzsäure. Sicherer gelingt eine vollständige Aufschliessung dadurch, dass man den feingepulverten Zinnstein, nachdem er mit Königswasser digerirt worden ist, in einem innen vergoldeten Silbertiegel mit der vierfachen Menge Kaliumhydroxyd etwa 30 Minuten lang bei schwacher Rothgluth schmilzt, die Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure löst und aus der Lösung das Zinn durch Zink ausfällt. Das moos- oder schwammartig ausgeschiedene Zinn löst sich leicht in Salzsäure, besonders in Berührung mit einem Platindraht oder Blech. Um Oxydation zu vermeiden, nimmt man die Auflösung zweckmässig im Kohlendioxydstrome vor. Die Oxydation des Zinnchlorürs durch Jod geschieht vollständig nur in Gegenwart von Alkali. Man versetzt daher die zu titrirende Lösung mit einer hinreichenden Menge Kalium-Natrium-Tartrat und dann mit überschüssigem Mononatriumcarbonat, fügt Stärkelösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung; 1 ccm derselben zeigt 0,0059 g Zinn an. Hat man den Zinngehalt des krystallisirten Zinnchlorürs, eines in der Färberei vielfach angewendeten Salzes, zu prüfen, so löst

man eine abgewogene Menge desselben in Wasser und titrirt, nachdem man mit Tartrat und Mononatriumcarbonat versetzt hat.

Gewichtsanalytische Proben. Bestimmung als Oxyd. 1 g Zinnstein wird mit verdünntem Königswasser digerirt und der gewaschene und getrocknete Rückstand in einem im Inneren vergoldeten Silbertiegel bei schwacher Rothgluth mit der vierfachen Menge Kaliumhydroxyd aufgeschlossen. Um die Mischung inniger zu machen, wird das Alkali in wenig warmem Wasser gelöst, der aufs Feinste gepulverte Zinnstein in die Füssigkeit eingerührt und das Gemenge im Tiegel zur Trockne verdampft. Den Silbertiegel stellt man beim Glühen in einen als Schutz dienenden Thontiegel. Die Schmelze behandelt man mit verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung zur Trockne; dann löst man wieder mit Salzsäure unter Erwärmen, filtrirt und fällt aus dem Filtrate das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzinn wird filtrirt, mit Wasser, in dem etwas Ammoniumnitrat gelöst ist, ausgewaschen, getrocknet und durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Zu diesem Zwecke trennt man das Sulfid möglichst vollständig vom Filter, äschert dieses im gewogenen Porcellantiegel ein, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure und erhitzt zum Glühen. Dann giebt man das Schwefelzinn in den wieder erkalteten Tiegel, erhitzt zuerst gelinde bei aufgesetztem Deckel, erst dann, wenn man das Geräusch des decrepitirenden Schwefelzinns nicht mehr vernimmt, unter Luftzutritt. Auch jetzt wendet man zu Anfang nur gelinde Hitze an, welche man zu starkem Glühen steigert, sobald keine merkliche Bildung von Schwefeldioxyd mehr stattfindet. Zuletzt legt man ein Stückchen Ammoncarbonat in den Tiegel, verflüchtigt dasselbe, um kleine Mengen Schwefelsäure zu vertreiben, und glüht nochmals stark. Das Zinnoxyd enthält 78,67 Proc. Zinn.

Erzeugniss. Handelszinn. Zur Analyse des käuflichen Zinns ist von Millon und Morin [1]) folgendes Verfahren angegeben worden. In eine Flasche von etwa 100 ccm Inhalt werden 1,5 g fein zertheiltes Zinn eingetragen; die Flasche wird mit rauchender Salzsäure beinahe angefüllt und mit einem Stopfen, welcher eine Gasentbindungsröhre trägt, verschlossen. Die Röhre wird mit einem Kugelapparate (U-Röhre mit angeblasenen Kugeln oder einer Volhard-Fresenius-Flasche) verbunden, welcher mit Goldchloridlösung gefüllt ist. Das Zinn löst sich, ohne dass Wärme angewendet wird, in etwa 24 Stunden vollständig auf. Alles Arsen entweicht als Arsenwasserstoff, welcher in der Goldlösung zu Arsensäure oxydirt wird. Antimon soll nicht in Antimonwasserstoff verwandelt werden. Nach Auflösung des Zinns hinterbleibt in der Kochflasche ein schwarzes Pulver, welches Antimon, Kupfer und Wismuth, sowie auch Spuren von Eisen enthält. Man giesst die Lösung von dem Pulver ab, entfernt den Rest derselben durch Auswaschen, und löst das Pulver in

[1]) Fresenius, Zeitschr. 2, 440.

rauchender Salzsäure, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind; Antimon und Kupfer werden nach der Fällung durch Schwefelwasserstoff mittelst Kaliumsulfid getrennt. Aus der Goldchloridlösung, welche das Arsen als Arsensäure enthält, wird das Gold durch Oxalsäure ausgeschieden und die Arsensäure als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt. Aus der salzsauren Lösung schlägt man Zinn und Blei mit Schwefelwasserstoff nieder und trennt die beiden Sulfide durch Erwärmen mit Schwefelammonium, in welchem man Schwefel aufgelöst hat. In dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage bestimmt man Eisen und Zink. — Die Methode eignet sich nur zur Analyse des käuflichen Zinns, nicht der Zinnlegirungen.

Um kleinere Mengen Blei im Zinn nachzuweisen, kocht man das fein geschabte Zinn mit nicht zu starker Salpetersäure, bis vollständige Oxydation erfolgt ist und versetzt die vom Zinnoxyd abfiltrirte Lösung mit Kaliumjodid. Ein gelber Niederschlag von Jodblei erscheint auch dann deutlich, wenn das Zinn nur $^1/_{1000}$ Blei enthält.

Legirungen. *Zinn-Blei* (Schnellloth, bleihaltige Zinnfolie, verarbeitetes Zinn). Siehe S. 547.

Zur raschen Bestimmung des Bleies in Zinnlegirungen verfährt T. Schwartz (Chemiker-Zeitg. 1888, S. 52) in folgender Weise. 1 g der sehr fein ausgewalzten Legirung wird mit 20 ccm concentrirter Salzsäure gelinde erwärmt, wodurch binnen einer halben Stunde Lösung erfolgt. Ohne einen etwa zurückbleibenden Metallschwamm zu berücksichtigen, wird sodann Bromwasser bis zur völligen Lösung zugesetzt, behufs Entfernung des Bromüberschusses zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf etwa 100 ccm verdünnt und die Lösung unter starkem Umschwenken in dünnem Strahle in eine Lösung von 40 g krystallisirtem Natriumsulfid in 150 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Schwefelblei wird filtrirt, gewaschen, sammt dem Filter in einer mit Trichter versehenen Porcellanschale mit 10 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 oxydirt, darauf mit 5 ccm Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Das gewogene Bleisulfat wird mit basisch weinsaurem Ammon (100 g Weinsäure mit 10procentiger Ammoniaklösung auf 1 Liter gebracht) bis auf Spuren von Zinnoxyd gelöst, welche von Bleisulfat abgerechnet werden.

Zinn-Kupfer. Man scheidet die beiden Metalle durch Behandeln mit Salpetersäure und fällt das gelöste Kupfer elektrolytisch oder als Kupfersulfid. Um das Zinnoxyd frei von Kupfer zu erhalten, soll man es in möglichst dichter Form abscheiden. Nach Busse[1]) erreicht man dies dadurch, dass man zu etwa 1 g der Probe 6 ccm Salpetersäure vom specif. Gew. 1,5 und 3 ccm Wasser fügt; sobald die Einwirkung vorüber ist, erhitzt man und verdünnt darauf mit 50 ccm kochendem Wasser. Das Zinnoxyd setzt sich rasch ab und wird mit heissem Wasser ausge-

[1]) Fresenius, Zeitschr. 17, 63.

waschen. Um sich zu überzeugen, dass das Zinnoxyd frei von Kupfer ist, schmilzt man dasselbe nach dem Glühen und Wägen mit Soda und Schwefel; die Schmelze muss sich, ohne einen schwarzen Rückstand zu hinterlassen, in Wasser lösen.

Zinn-Kupfer-Zink. (Bronze.) Die Abscheidung des Zinns als Zinnoxyd geschieht wie vorhin beschrieben. Nachdem man zu der in einem Bechergläschen befindlichen zerkleinerten Legirung Salpetersäure hinzugefügt hat, lässt man die nöthige Menge Wasser aus einer Pipette langsam zutropfen. Die Lösung schreitet vor in dem Maasse, wie die Mischung der Säure mit Wasser erfolgt. Das Filtrat vom Zinnoxyd wird zur Austreibung der Salpetersäure mit Schwefelsäure eingedampft; Blei, welches vielen Bronzen absichtlich zugesetzt ist, wird hierbei als Bleisulfat abgeschieden. Die Trennung des Kupfers vom Zink geschieht entweder elektrolytisch oder durch Fällung des Kupfers als Rhodanür mittelst Rhodanammonium. Die kupferfreie Lösung wird mit Salpetersäure eingeengt — wenn man mit Rhodansalz gefällt hat, unter den S. 591 angegebenen Vorsichtsmaassregeln —, zur Fällung des Eisens, welches für besonders harte und zähe Bronzen einen nothwendigen, wenn auch nur in geringer Menge auftretenden Bestandtheil bildet, mit Ammoniak übersättigt und das Zink aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. — Will man die Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff bewirken, so ist zu beachten, was über diese Scheidung S. 515 angegeben ist.

Manche der als Spiegelmetall benutzten Bronzen sind mit Arsen versetzt, wodurch sie besonders stark reflectirend werden sollen. In geringen Mengen kann das Arsen auch in anderen bronzeähnlichen Metallmischungen auftreten. Im Gang der Analyse wird es bei der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure als Zinnarsenat in unlöslicher Verbindung abgeschieden. Von diesem bei 100° getrockneten Rückstande bringt man einen abgewogenen Theil in eine Kugelröhre, biegt die weitere Röhre derselben in einen rechten Winkel und lässt sie in eine Vorlage münden, welche etwas Ammoniak enthält; die engere Röhre setzt man mit einem Schwefelwasserstoffapparate in Verbindung. Wenn der Apparat mit Schwefelwasserstoffgas, welches durch Chlorcalcium getrocknet sein muss, gefüllt ist, erwärmt man die Kugel erst gelinde, dann stärker und treibt die Dämpfe von Schwefel und Schwefelarsen mit einer kleinen Flamme in die Vorlage über.

Nach beendigter Operation schneidet man denjenigen Theil der Glasröhre, welcher das Sublimat enthält, nicht weit von der Kugel ab, löst den Röhreninhalt mit Kaliumhydroxyd und dampft die Lösung vereinigt mit dem Inhalte der Vorlage, auf dem Wasserbade ab. Der trockene Rückstand wird mit Salpetersäure oder Bromsalzsäure oxydirt und die Arsensäure als Magnesiumsalz gefällt. Das Zinn bleibt in der Kugel als schwarzbraunes Schwefelzinn zurück. Man schüttet dasselbe in einen

Porcellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd. — Ist das Arsen in der Legirung stärker vertreten, so dass es nicht mit seiner ganzen Menge vom Zinnoxyd zurückgehalten wird, sondern zum Theil in Lösung bleibt, so wird man die Legirung vortheilhafter in Königswasser lösen, Kupfer, Zinn und Arsen durch Schwefelwasserstoff ausfällen, durch Kochen der Sulfide mit Schwefelnatrium Zinn und Arsen vom Kupfer trennen, und nachdem man aus der Lösung der Sulfhydrate die Sulfide durch Salzsäure ausgefällt hat, die Trennung des Schwefelzinns vom Schwefelarsen durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome, wie eben beschrieben, ausführen. Die durch Salzsäure ausgefällten Sulfide von Arsen und Zinn kann man auch in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat lösen und, nachdem das Chlor durch Erwärmen ausgetrieben, das Arsen nach dem Verfahren von E. Fischer und F. Hufschmidt (siehe S. 627 f.) abdestilliren. Aus dem Rückstande fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Die Legirung, welche zur Ausprägung der deutschen Bronzemünzen dient, besteht aus 95 Proc. Kupfer, 4 Proc. Zinn, 1 Proc. Zink.

Zinn-Antimon s. S. 628.

Zinn-Eisen. (Härtlinge.) Zinn und Eisen bilden krystallinische Legirungen nach atomistischen Verhältnissen. Dieselben sind nicht angreifbar von Salpetersäure und werden von Salzsäure nur langsam gelöst. Beim Verschmelzen des Zinnsteines bilden sich dieselben ebenfalls, erscheinen jedoch meistens mit grösseren Mengen Zinn verbunden, welches theilweise schon durch Aussaigern von der eigentlichen Zinneisenlegirung getrennt werden kann. Zur Analyse löst man diese Legirungen in Königswasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff.

10) Wismuth.

Uebersicht. Das Wismuth kommt in der Natur hauptsächlich gediegen, ferner als Schwefelwismuth oder oxydirt als Wismuthocker vor. Seltener sind Verbindungen des Schwefelwismuths mit Schwefelkupfer, Schwefelblei und anderen Schwefelmetallen, noch seltener die Verbindungen mit Selen und Tellur. Wismuthreiche Hüttenproducte fallen beim Verschmelzen wismuthhaltiger Nickel- und Kobalterze. Beim Abtreiben wismuthhaltiger Bleie geht das Wismuth erst in die zuletzt fallenden Glätten, beim Feinbrennen des Silbers in die Herdmasse über. Aus diesen oxydirten Producten wird es durch Extraction auf nassem Wege als basisches Chlorid gewonnen. Auch der Reinigungsprocess, welchem der geröstete Zinnstein unterworfen werden muss, liefert Wismuthoxychlorid. Die trockenen Proben ergeben in der Anwendung auf oxydirte und geschwefelte Wismuthverbindungen Resultate von hin-

reichender Genauigkeit. Erhält man bei der Schmelzprobe eine Legirung des Wismuths (mit Silber, Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn), so muss eine Scheidung des Regulus auf nassem Wege vorgenommen werden; derselbe muss auch bei der Untersuchung wismuthhaltiger Hüttenproducte beschritten werden.

Rohstoff und Betrieb. Erze und Hüttenproducte. *Trockene Proben.* Dieselben geben um so genauere Ergebnisse, je weniger fremde Metalle in dem Wismutherze vertreten sind. Gediegen Wismuth wird noch vielfach durch blosses Aussaigern probirt. Von den verschiedenen in Uebung befindlichen Schmelzproben, deren ausführliche Darstellung bei Kerl, Metallurgische Probirkunst, 2. Auflage, Seite 491 ff., zu finden ist, seien hier folgende angeführt.

α) H. Rose's Probe mit Cyankalium für geschwefelte und oxydirte Wismuthverbindungen. Das Erz oder das Wismuthsalz wird in einem Porcellantiegel mit unversehrter Glasur mit dem vier- bis fünffachen Gewichte käuflichen Cyankaliums über einer einfachen Lampe geschmolzen. Die erkaltete Masse übergiesst man mit Wasser und sondert die Metallkörner rasch aus. Man erhält aus dem Wismuthoxyde fast sämmtliches Metall als zusammengeschmolzene Kugel, nur einen geringen Theil als schwarzes Pulver. Schwefelwismuth muss zur vollständigen Reduction länger geschmolzen werden als das Oxyd; bei schwächerer Hitze oder nicht lange genug andauerndem Schmelzen erhält man viel schwarzes Pulver, welches aus Wismuth und Schwefelwismuth besteht und zur vollständigen Reduction eine nochmalige Schmelzung mit Cyankalium erheischt. Beim Schmelzen des Schwefelwismuths mit Cyankalium findet Spritzen statt, weshalb man einen concaven Porcellandeckel anwenden muss. — Die alkalische Lösung wird von dem reducirten Wismuth schnell abgegossen, das Metall erst mit verdünntem, zuletzt mit starkem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

β) Plattner's Wismuthprobe. Für Erze und Hüttenproducte, in welchen das Wismuth metallisch oder nur mit erdigen Substanzen oder auch mit Arsenmetallen von Nickel, Kobalt und Eisen gemengt, oder mit Selen und Tellur chemisch verbunden ist, hat Plattner eine Löthrohrprobe angegeben [1]), welche auch als Tiegelschmelzprobe ausgeführt werden kann. Bei dieser Probe wird das Wismuth, um das an sich spröde Metall leicht von der Schlacke, den ausgeschiedenen Arsenmetallen, sowie von dem als Fällungsmittel überschüssig zugeschlagenen Eisen scheiden zu können, mit einer gewogenen Menge Silbers zu einer Legirung vereinigt, welche weniger spröde ist und sich mechanisch von den anhängenden Massen trennen lässt. Enthält das Probematerial Verbindungen von Nickel und Kobalt, deren Arsengehalt höher ist, als

[1]) Plattner's Löthrohrprobirkunst, herausgegeben von Th. Richter, 5. Aufl., S. 582.

eine Verbindung von (Ni, Co) As verlangt — es ist dies an dem Arsenspiegel zu erkennen, welchen eine Probe beim Erhitzen in einer unten geschlossenen Glasröhre ergiebt — so wird die abgewogene Menge (5 g) zuvor im Tiegel geglüht, um den Ueberschuss an Arsen auszutreiben. Die geglühte Probe bringt man mit 1,25 bis 1,5 g dickem Eisendraht und, je nach dem zu erwartenden Wismuthgehalt, mit 2,5 bis 10 g reinem Silber in Granalien oder feinen Schnitzeln in eine sogenannte Bleitute und bedeckt mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Potasche und Mehl und 1,5 bis 2,5 g Boraxglas. Nachdem man darüber eine Kochsalzdecke gegeben und auf dieselbe ein Stückchen Kohle von der Grösse einer Haselnuss gelegt hat, setzt man die bedeckte Tute in die schwach glühende Muffel ein.

Sobald die gelbe Flamme, welche die aus dem verkohlenden Mehle entwickelten Gase erzeugen, verschwunden ist, steigert man die Hitze und lässt dieselbe nach dem erfolgten Aufschäumen der Masse, welches von dem Auftreten schnell verschwindender Kohlenoxydflämmchen begleitet ist, noch etwa $^1/_2$ Stunde bei starker Rothgluth andauern. In dieser Periode hält man die Muffel geschlossen und legt Holzkohle vor die Tuten. Das Schwefelwismuth wird theils durch das Eisen, theils durch das Alkali entschwefelt. Die Legirung von Silber und Wismuth, welche, wenn das Silber die drei- bis vierfache Gewichtsmenge des Wismuths ausmacht, ausgeplattet werden kann, wird durch vorsichtiges Schlagen mit dem Hammer von dem mit Schwefeleisen überzogenen Eisen getrennt. Bei Anwesenheit von Arsen bemerkt man, dass der Regulus nicht nur aus Wismuthsilber, sondern noch aus einer grauen, das Nickel und Kobalt enthaltenden Speise besteht, welche ebenfalls mit dem Hammer leicht sich abtrennen lässt. Zieht man vom Gewichte der Wismuth-Silberlegirung das Gewicht des zugesetzten Silbers ab, so erhält man den Wismuthgehalt der Probe. Enthält das Erz auch Silber, so muss das Gewicht desselben durch besondere Probe bestimmt und vom Wismuthgehalte abgezogen werden. Das Blei des Erzes sammelt sich zum grösseren Theile im Wismuthsilberregulus an und macht eine Scheidung auf nassem Wege nothwendig. Geringere Mengen Schwefelkupfer werden bei dieser Probe mit verschlackt.

Enthält das Erz Kobalt, Nickel oder Kupfer im oxydirten Zustande, so müssen dieselben zuvor in der Tute mit Arsen geglüht werden, um dann später in Speise übergeführt werden zu können. Antimon ist durch vorhergehendes Rösten zu entfernen.

Nasse Proben. Uebersicht. Dieselben werden vorzugsweise nur zur Scheidung des bei der trockenen Probe ausgebrachten Wismuthregulus von den beigemengten Metallen angewendet. Von den Methoden, welche zur maassanalytischen Bestimmung des Wismuths angegeben worden sind, hat die Technik keine sich angeeignet.

Gewichtsanalytische Methoden. Für oxydische Wismutherze (Wismuthocker) und Producte (Testasche, wismuthhaltiger Herd und

Glätte). Man löst das Probegut in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, versetzt zur Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure, dampft nochmals ein, löst in schwefelsäurehaltigem Wasser auf und filtrirt vom Bleisulfat ab. Das Filtrat wird mit Ammoncarbonat versetzt, welches das Wismuth ausfällt und Kupfer löst. Das basische Wismuthcarbonat wird filtrirt, getrocknet und geglüht. Das so erhaltene Wismuthoxyd enthält 89,65 Proc. Wismuth. Ist die Probe sehr reich an Wismuth, so muss der Niederschlag mit Ammoncarbonat wiederholt gelöst und gefällt werden, um alles Kupfer zu entfernen.

Ist die wismuthhaltige Probe frei von Blei und Zinn, so stumpft man die saure Lösung mit einem Alkali so weit ab, wie ohne Ausscheidung eines Niederschlages geschehen kann, versetzt mit Ammoniumchlorid, und giesst in eine beträchtliche Menge Wasser, wobei sich das Oxychlorid, BiOCl, ausscheidet. Man lässt über Nacht zur Klärung stehen, prüft, ob die geklärte Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Wasser noch gefällt wird, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und wägt ihn entweder nach dem Trocknen bei 100° auf dem vorher gewogenen Filter (BiOCl = 80,17 Proc. Bi) oder man bringt Filter sammt Niederschlag in einen Porcellantiegel, erhitzt vorsichtig, bis das Filter erst langsam verkohlt und dann verascht, und schmilzt den Inhalt mit der fünffachen Menge Cyankalium. Die Behandlung der Schmelze siehe oben S. 616.

Enthält der Wismuthregulus Zinn, Blei und Kupfer, so behandelt man die zerkleinerte Probe mit Salpetersäure, filtrirt das Zinnoxyd ab, wäscht zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und wägt das Oxyd nach dem Trocknen und Glühen. Das Filtrat, welches Blei, Kupfer und Wismuth enthält, neutralisirt man mit Natriumcarbonat, fügt eine Lösung von Cyankalium, welches frei von Kaliumsulfid sein muss, hinzu, erwärmt gelinde und filtrirt den Niederschlag von Blei- und Wismuthcarbonat, während Kupfer (und Silber) als Doppelcyanid in Lösung bleibt.

Der Niederschlag von Wismuth und Blei wird in Salpetersäure gelöst, die Trennung der beiden durch Schwefelsäure bewirkt, und aus dem Filtrate vom Bleisulfat wird das Wismuth mit Ammoniumcarbonat gefällt. Oder man dampft die Nitrate in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Syrupdicke ein, setzt Wasser hinzu, stösst die weissen Krusten von basischem Wismuthnitrat mit dem Glasstabe von den Wänden ab, verdampft wieder auf dem Wasserbade, fällt nochmals mit Wasser und wiederholt dies, bis die trockene Masse keinen Geruch nach Salpetersäure mehr wahrnehmen lässt. Man übergiesst dann den völlig erkalteten Inhalt der Schale mit einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat in Wasser (1 : 500), filtrirt nach kurzer Zeit, wäscht den Niederschlag mit derselben Lösung und wägt nach dem Glühen das Wismuthoxyd. Aus dem Filtrate fällt man das Blei. — Will man auf die Bestimmung des Bleies verzichten, oder die Menge desselben aus dem Verluste berechnen, so kann

man nach Ullgren die durch Cyankalium gefällten Carbonate von Blei und Wismuth noch feucht in Essigsäure lösen, und aus der Lösung, welche man in eine Flasche von passender Grösse gebracht hat, das Wismuth durch einen Streifen Blei mit frischer metallischer Oberfläche ausfällen. Das Blei muss von der Flüssigkeit ganz bedeckt und vor Luftzutritt geschützt sein. Nachdem das Gefäss einige Stunden verschlossen gestanden hat, erkennt man die Beendigung der Reaction daran, dass ein in die Flüssigkeit gehaltener blanker Bleistreifen keinen Ueberzug mehr erhält. Man wässert das Wismuth in der Flasche wiederholt mit ausgekochtem, aber wieder erkaltetem Wasser aus, füllt dann mit Wasser ganz auf, bedeckt die Mündung mit einer flachen Schale, kippt die Flasche um und lässt das Wismuth und den Bleistreifen in die Schale herabfallen. Dann zieht man die Flasche seitlich aus der Schale, entfernt das Wismuth vom Bleistreifen, welcher nochmals abgespült wird und trocknet dasselbe wie bei der schwedischen Kupferprobe, bei einer 120° nicht überschreitenden Temperatur. — Die das Kupfer enthaltende Cyankaliumlösung wird mit Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Kupfer nach einer der bekannten Methoden bestimmt. Enthält das Wismuth Silber, so befindet sich dieses mit dem Kupfer in der Cyankaliumlösung. Versetzt man dieselbe mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschusse und erwärmt gelinde zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Kupfercyanürs, so bleibt weisses Silbercyanid als Niederschlag, welchen man entweder auf einem getrockneten Filter sammelt und wägt — Cyansilber enthält 80,59 Proc. Silber — oder durch Erhitzen bis zu starker Rothgluth in metallisches Silber verwandelt. Das Glühen muss wiederholt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar ist. Aus dem Filtrate lässt sich das Kupfer als Sulfid fällen.

Erzeugniss. Handelswismuth. Das metallische Wismuth wird theils zu Legirungen, theils zu Salzen verarbeitet, welche der Mehrzahl nach als Arzneien Verwendung finden. Das zu letzterem Zwecke dienende Metall muss einen hohen Grad von Reinheit besitzen, namentlich frei von Arsen sich erweisen. Sehr häufige Beimengungen des Metalls sind Blei und Silber; letzteres befindet sich besonders im bolivianischen Wismuth in nicht unbeträchtlichen Mengen. Beim Erkalten des geschmolzenen Wismuths sammeln sich Blei und Silber in den am längsten flüssig bleibenden Theilen; zuletzt werden durch die erstarrte Oberfläche Theile des im Inneren des Brodes noch flüssigen Metalles herausgetrieben; diese Wülste und Tropfen sind besonders reich an Silber und Blei, dagegen fast frei von Kupfer. Man hat bei der Probenahme diesen Umstand zu berücksichtigen und diese Wülste entweder ganz auszuschliessen oder gesondert zu prüfen. Neben Silber, Blei und Arsen kommen im Wismuth noch Kupfer, Eisen, Spuren von Kobalt und Nickel, Zinn und Antimon — im bolivianischen Wismuth und in dem aus Legirungen wieder-

gewonnenen — sowie geringe Mengen Selen und Tellur vor. Die Bestimmung des Silbers lässt sich am raschesten durch Abtreiben des Wismuths auf der Capelle ausführen. Bleizusatz ist nicht nothwendig, denn das Wismuthoxyd wird von der Capelle ebenso aufgenommen wie Bleiglätte. — Zur Bestimmung des Silbergehalts auf nassem Wege lässt sich die Fällung mit Chlorwasserstoffsäure anwenden, wenn die Lösung genügend Salpetersäure enthält, um die Ausscheidung von basischem Wismuthchlorid zu verhindern. Zur Entfernung etwa doch beigemengten Wismuthsalzes giesse man nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung ab und erhitze den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure. Das Silberchlorid wird erst mit salpetersäurehaltendem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen. Statt mit Salzsäure kann man das Silber auch durch ein Rhodansalz ausfällen. Die Lösung darf nur nicht so viel freie Salpetersäure enthalten, dass das Silberrhodanid dadurch angegriffen wird. Der Niederschlag, welcher etwas basisches Wismuthrhodanid enthalten kann, wird auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, sammt dem Filter im Tiegel geglüht, mit Salpetersäure gelöst und mit Ammoniumrhodanid titrirt. — Versetzt man die Wismuthlösung mit einer hinreichenden Menge Weinsäure, so kann man sie mit Ammon übersättigen und durch Ansäuern mit Salzsäure Silberchlorid ohne Beimengung von Wismuthchlorid ausfällen. Aus dem Filtrate lässt sich das Wismuth nur als Sulfid, nicht als basisches Salz niederschlagen.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes löst man das Metall in einem Kölbchen in verdünnter Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein, bis letztere zu entweichen beginnt, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und filtrirt das Bleisulfat, welches erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit alkoholhaltigem gewaschen wird, ab. — Zinn und Antimon bleiben beim Auflösen des Wismuths in Salpetersäure als Oxyde zurück. Die Trennung derselben vollzieht man nach Rose's Verfahren S. 625 (Analyse der Abstriche). Ein weisser unlöslicher Rückstand kann aber auch aus Wismutharsenat, welches in Salpetersäure unlöslich ist, oder, falls das Wismuth schwefelhaltig war, aus Bleisulfat bestehen. Behandelt man den Rückstand mit einer warmen Lösung von Natriumsulfid, so gehen Zinn, Antimon und Arsen in Lösung, Schwefelblei und Schwefelwismuth bleiben zurück. Aus der Natriumsulfidlösung fällt man die gelösten Metallsulfide durch Salzsäure und trennt dieselben nach S. 625.

Um sehr kleine Mengen von Arsen im Wismuth zu bestimmen, kann man auch die salpetersaure Lösung des Metalles mit einer kalt bereiteten Lösung von Zinnoxydulnitrat versetzen und erwärmen. Es bildet sich Zinnsäure, welche die gesammte Menge des Arsens als Arsensäure gebunden enthält. Man filtrirt das Zinnoxyd ab, wäscht erst mit salpetersäurehaltigem, dann mit reinem Wasser, löst mit Kaliumsulfid und trennt die aus dieser Lösung gefällten Sulfide nach dem auf S. 614 (Bronze) beschriebenen Verfahren.

Man hat versucht, das Arsen aus der salpetersauren Lösung des Wismuths nach der Methode von Bettendorf durch Zinnchlorür zu fällen. Es entsteht ein brauner oder braunschwarzer Niederschlag von metallischem Arsen, welcher, nachdem sich derselbe abgesetzt hat, auf gewogenem Filter gesammelt und nach sorgfältigem Auswaschen mit Salzsäure und Wasser getrocknet und gewogen wird.

Dieser Niederschlag enthält aber auch Selen, Tellur und in chemischer Verbindung mit denselben Silber und Kupfer; derselbe darf daher nicht ohne Weiteres als Arsen, ja selbst nicht als arsenhaltig angesehen werden, sondern bedarf noch besonderer Untersuchung.

Zum Nachweise des Tellurs löst man etwa 10 *g* Wismuth in einem nicht zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure, lässt abkühlen und versetzt mit einer Lösung von Schwefligsäure. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Tellur, welcher nach längerem Stehen filtrirt wird. Um das Tellur frei von Wismuth zu erhalten, löst man dasselbe in bromhaltiger Salzsäure, verdampft, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und fällt nochmals mit Schwefligsäure.

Legirungen. *Zinn — Blei — Wismuth — Cadmium* (Wood's Metall). Die Trennung von Zinn, Blei und Wismuth ist bereits im Vorhergehenden aufgeführt worden. Das durch Salpetersäure abgeschiedene Zinnoxyd enthält noch Wismuth und Blei und muss daher nach dem Glühen mit Soda und Schwefel geschmolzen werden. Die nach dem Auflösen der Schmelze zurückbleibenden Sulfide von Blei und Wismuth werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit dem Filtrate vom Zinnoxyd vereinigt; das mit Natriumsulfid verbundene Zinnsulfid wird aus der Lösung gefällt und durch Rösten in Oxyd verwandelt. Nach Abscheidung des Bleies als Sulfat und des Wismuths als Oxychlorid fällt man aus dem eingedampften Filtrat das Cadmium durch Schwefelwasserstoff, löst das ausgewaschene Sulfid in heisser Salzsäure und fällt durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat. Das Cadmiumcarbonat wird erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit kochendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen entfernt man es möglichst sorgfältig vom Filter, tränkt dieses mit Ammoniumnitrat und äschert es für sich ein; dann bringt man auch die Hauptmenge des Salzes in den Tiegel, und glüht so lange, bis das Gewicht constant bleibt. Die Einwirkung reducirender Gase auf das Cadmiumoxyd ist zu vermeiden.

11) Antimon.

Uebersicht. Die grösste Menge des Antimons wird aus der Schwefelverbindung desselben, dem Grauspiessglanzerze (Antimonglanz), Sb_2S_3, gewonnen. Rothspiessglaserz (Antimonblende),

$Sb_2O_3\,2Sb_2S_3$, und Antimonblüthe, Sb_2O_3, werden ebenfalls verhüttet. Die leichte Flüchtigkeit des Metalls und seiner Verbindungen mit Schwefel- und Sauerstoff sind Ursache, dass die trockenen Proben zu geringe Gehalte ergeben und sich deshalb besser zur Controle des Hüttenbetriebes als zur genauen Gehaltsbestimmung der Erze eignen. Genaue Ergebnisse werden nur nach den Methoden auf nassem Wege erhalten. Dieselben sind, wenn es die Bestimmung des Antimons in gewissen Metallmischungen gilt, umständlich und schwierig.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Trockene Proben.* *α*) Probe auf Antimonium crudum (Antimonsulfid). Da das Schwefelantimon schon bei mässiger Rothgluth schmilzt, so lässt es sich von der schwer schmelzenden Gangart durch einen Saigerprocess trennen. Man wendet zu dieser Probe etwa 500 g Erz in haselnussgrossen Stücken an, welche in einem durchlöcherten Thontiegel, der zur Aufnahme des ausgesaigerten Schwefelantimons in einen zweiten Tiegel eingesetzt ist, bei möglichstem Luftabschluss erhitzt werden. Die Rückstände sind stets noch antimonhaltig, besonders wenn das Erz nicht reich ist; die Probe ist daher nur zur Ermittelung der möglichen Ausbeute, nicht zur Bestimmung des Gesammtantimongehaltes anwendbar.

β) Probe auf metallisches Antimon. Die bereits erwähnte Flüchtigkeit des Antimonoxyds und des Antimonsulfids sowie die Neigung der Antimonverbindungen, in die Schlacke überzugehen, sind eine Quelle von Verlusten auch für diese Proben. Geschieht die Entschwefelung des Antimonglanzes durch alkalische Zuschläge, so hält das entstehende Alkalisulfid einen Theil des Schwefelantimons in der Schlacke zurück; sucht man diese Sulfidverbindung durch Eisenzusatz zu zerlegen, so geht leicht Eisen in den Regulus über.

γ) Probe mit Blutlaugensalz und Cyankalium nach Levol. 5 g des Erzes werden mit dem doppelten Gewichte entwässerten Blutlaugensalzes gemengt und in einem Thontiegel mit dem halben Gewichte (2,5 g) Kaliumcyanid bedeckt. Man setzt die Mischung während einer Viertelstunde einer, die Kirschrothgluth nicht überschreitenden Temperatur aus. Durch Zersetzung des Blutlaugensalzes wird Eisen in feiner Vertheilung frei und wirkt als Niederschlagsmittel. Der ausgebrachte Antimonregulus, welcher bis 72 Proc. des Schwefelantimons betragen kann (berechneter Gehalt 71,51 Proc.), enthält 2 bis 3 Proc. Eisen. Will man den Gehalt des Regulus an reinem Antimon bestimmen, so behandelt man das Pulver desselben mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, wäscht das gebildete Antimonantimonat aus und reducirt den getrockneten Rückstand, nachdem er auf dem Bleischerben sammt dem Filter geglüht worden ist, durch Schmelzen mit schwarzem Flusse. Enthält der Regulus Blei und Schwefel, so werden diese Elemente sich zum grossen Theil wieder beim Antimon befinden.

Nasse Proben. 1) *Maassanalytische Methoden.* Die Bestimmung des Antimons nach dem maassanalytischen Verfahren gelingt zwar mit hinreichender Genauigkeit, doch wird dieselbe durch manche das Antimon gewöhnlich begleitende Metalle beeinträchtigt, so dass also die vorhergehende Anwendung von Trennungsmethoden selten zu umgehen ist.

α) Verfahren mit Zinnchlorür nach Weil. Das Princip dieses Verfahrens ist bereits beim Kupfer (S. 490) erörtert worden. Als Maassflüssigkeiten dienen die a. a. O. beschriebene Normalkupferchloridlösung und die darauf gestellte Lösung von Zinnchlorür; das Antimon darf nur als Antimonchlorid vorhanden sein. Man löst 2 bis 5 g des Erzes in einer grösseren Menge Salzsäure unter allmäligem Zusatz kleiner Portionen Kaliumchlorats, fügt zur Lösung Kaliumpermanganat, bis eine bleibende Röthung eintritt, und kocht, bis dieselbe wieder zerstört ist, und die Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. Statt des Kaliumchlorats darf man nicht etwa Königswasser nehmen, weil dieses durch Kochen nur schwierig vollständig zerstört wird; auch bietet die Anwendung des Kaliumchlorats den Vortheil, dass durch das Chlorkalium der Verflüchtigung geringer Mengen Antimonchlorür vorgebeugt wird. Man verdünnt die Flüssigkeit mit einer wässerigen 5- bis 10procentigen Weinsäurelösung auf 250 ccm, bringt 10 ccm davon in eine kleine Porcellanschale, fügt 10 ccm der Normalkupferlösung hinzu, verdampft etwa auf die Hälfte, versetzt mit 25 ccm Salzsäure, erhitzt wieder und lässt aus der Bürette Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung hinzulaufen. Von dem verbrauchten Volumen wird das der Kupferchloridlösung entsprechende abgerechnet. Dieselbe Menge Zinnchlorür, welche 1 Gewichtstheil Kupfer anzeigt, entspricht 0,9606 Gewichtstheilen Antimon, wenn Sb = 122, oder 0,9448 Gewichtstheilen, wenn Sb = 120 angenommen wird. Enthält das Erz bereits Kupfer, so lässt man die titrirte Lösung über Nacht stehen, damit sich das Kupferchlorür oxydire und bestimmt mit Zinnchlorür das Kupfer allein.

β) Bestimmung des Antimonoxyds in alkalischer Lösung durch Jod nach Mohr. Ist das Antimon als Antimonoxyd in Lösung — Antimonsulfid wird durch Erwärmen mit Salzsäure als Antimontrichlorid gelöst — so versetzt man die Lösung oder einen aliquoten Theil derselben, welcher etwa 0,1 g Antimonoxyd enthält, mit Weinsäure oder Seignettesalz und neutralisirt nahezu mit Natriumcarbonat. Hierauf fügt man 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Mononatriumcarbonat ($NaHCO_3$) hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Jodlösung, bis durch die blaue Farbe der zugesetzten Stärkelösung die Beendigung der Reaction angezeigt wird. Wenn auch die Färbung bald darauf wieder verschwindet, so darf man sich dadurch nicht verleiten lassen, noch mehr Jodlösung hinzuzufügen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $Sb_2O_3 + 2J_2 + 2Na_2O = Sb_2O_5 + 4NaJ$; zwei Atome verbrauchtes Jod zeigen somit ein Atom Antimon an. — Bei dieser Probe erfolgt die Oxydation des Antimonoxyds um so rascher und vollständiger, je mehr Mono-

natriumcarbonat zugegen ist. Daher ist es nöthig, stets unter gleichen Bedingungen zu arbeiten.

2) *Gewichtsanalytische Methode.* Man schmilzt das feingepulverte Erz mit 3 Theilen Natriumcarbonat und 3 Theilen Schwefel oder (vortheilhafter) mit vorsichtig entwässertem Natriumthiosulfat in einem Porcellantiegel, zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, filtrirt von unlöslichen Schwefelmetallen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag enthält Antimon- und Arsensulfid neben freiem Schwefel. Die Menge des letzteren, welche belästigend für die folgenden Operationen werden kann, wird beträchtlich herabgemindert, wenn man statt Soda und Schwefel entwässertes Natriumthiosulfat anwendet. Hat sich der Niederschlag klar abgesetzt, so wird derselbe filtrirt und vollständig ausgewaschen. Enthält das Erz Arsen, so verschliesst man den Trichter von unten, füllt ihn mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat und lässt dieselbe zwölf Stunden einwirken. Man öffnet dann den Verschluss und wäscht, nachdem die Lösung abgelaufen, das zurückbleibende Antimonsulfid mit Wasser aus, welchem Ammoniumcarbonat zugesetzt worden ist. Das Antimon wird entweder nach S. 511 als schwarzes Antimonsulfür, oder als Antimonantimonat (Sb_2O_4) gewogen. Im ersteren Falle muss der mit Salzsäure gefällte Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt und nachdem er von Arsen befreit worden ist, getrocknet und gewogen werden, ehe man einen Theil desselben durch Erhitzen entwässert und von beigemischtem Schwefel befreit; im anderen Falle bringt man das Antimonsulfid in einen gewogenen Porcellantiegel, löst das auf dem Filter Zurückgebliebene mit Ammoniumsulfid und lässt die Lösung in den Tiegel einfiltriren. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42, behandelt denselben darauf mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure und lässt die Säure auf dem Wasserbade allmälig verdampfen, wobei der ausgeschiedene Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Durch vorsichtiges Erhitzen und Glühen wird die Schwefelsäure verjagt und die Antimonsäure in Sb_2O_4 verwandelt. (Da letzteres nach Bunsen durch zu starkes Erhitzen unter Sauerstoffverlust in Antimonoxyd übergeht, so fallen die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate bei nicht sehr sorgfältigem Arbeiten leicht etwas zu niedrig und nicht immer übereinstimmend aus.)

Erzeugniss. Antimonium crudum. Das durch Aussaigern erhaltene Antimonsulfid, das Antimonium crudum, kommt meist in 6 cm starken Tafeln in den Handel; es soll ein strahlig krystallinisches Gefüge, eine dem Graphit ähnliche Farbe haben und metallglänzend sein. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Blei-, Eisen- und Arsensulfid, auch Kupfersulfid tritt bisweilen auf. Durch Schmelzen des feingepulverten Productes mit entwässertem Natriumthiosulfat trennt man

Antimon und Arsen von den in Alkalisulfiden unlöslichen Metallsulfiden; die Trennung von Antimon und Arsen geschieht nach S. 513 oder 627.

Antimonregulus. Das metallische Antimon des Handels pflegt ausser mit geringen Mengen Schwefel durch Kupfer, Blei, Arsen und Eisen verunreinigt zu sein; auch geringe Mengen von Wismuth, Nickel und Kobalt sind in einigen Sorten gefunden worden. Die Ermittelung dieser Bestandtheile ergiebt sich aus dem unmittelbar Vorhergehenden. Reines Antimon erscheint fast silberweiss; das unreine besitzt einen Stich ins Bläuliche. Das Metall hat ein besonderes Bestreben zur Krystallisation, das in grösseren Massen im Flammofen dargestellte erstarrt grob krystallinisch. Als Kriterium der Reinheit gilt im Handelsverkehre eine auf der oberen Fläche des Regulus auftretende, durch radial verlaufende erhöhte Linien gebildete Zeichnung, der sogenannte „Stern", welchem das Product den Namen „Regulus antimonii stellatus" verdankt. Dieses Kennzeichen bildet sich aber auch bei sehr reinem Metall nur dann aus, wenn es unter einer Schlackendecke und ohne Erschütterung erstarren kann. Das Fehlen des Sternes ist sonach noch kein sicherer Beweis starker Verunreinigung.

Legirungen. 1) *Antimonblei* (Hartblei, Letternmetall) siehe S. 547.

Abstriche. Das Hartblei wird aus den oxydischen Massen dargestellt, welche beim Raffiniren des Werkbleies sich bilden. Dieselben enthalten das Arsen und Antimon als Bleiarsenat und -antimonat. Ist im Werkbleie auch Zinn enthalten, so oxydirt sich dasselbe auf dem Herde zuerst und bildet eine unschmelzbare pulverige Verbindung von Zinnsäure und Bleioxyd.

Zur Analyse dieser Hüttenproducte wägt man etwa 0,5 bis 1 g der möglichst feingepulverten Probe ein und schmilzt dieselbe im Porcellantiegel mit der dreifachen Menge Soda und Schwefel. Die Schmelze wird mit warmem Wasser ausgelaugt, die ungelösten Schwefelmetalle werden abfiltrirt und mit Wasser, dem etwas Natriumsulfidlösung hinzugemischt ist, ausgewaschen. Die Lösung der Schwefelmetalle wird mit Salzsäure schwach angesäuert, der gebildete Schwefelwasserstoff durch Erwärmen oder durch einen raschen Strom Kohlendioxyd ausgetrieben, die gefällten Schwefelmetalle werden auf ein Filter gebracht. Ist der Abstrich frei von Zinn, so verfährt man zur Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon, wie S. 513 oder 627 angegeben. Ist der Niederschlag zinnhaltig, so bedient man sich zur Trennung des Verfahrens von H. Rose. Man trocknet den Niederschlag und zieht den überschüssigen Schwefel durch Schwefelkohlenstoff aus. Darauf bringt man die Schwefelmetalle in eine Porcellanschale, wobei man das am Filter Haftende so vollständig wie möglich abreibt und oxydirt dieselben mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. Haben sich die Schwefelmetalle zu Klümpchen vereinigt, so muss man

dieselben wiederholt mit dem Glasstabe zerdrücken, um vollständige Oxydation zu bewirken. Hierauf erhitzt man zuerst auf dem Wasserbade, dann über einer kleinen Flamme, so dass nicht nur die Salpetersäure sondern auch die gebildete Schwefelsäure abgeraucht wird; doch darf die Temperatur den Siedepunkt der Schwefelsäure keinenfalls übersteigen. Die Oxyde bringt man in einen Silbertiegel und spült den in der Schale haften gebliebenen Rest mit etwas verdünnter Natronlauge, mit welcher man zuvor die letzten Spuren der am Filter hangenden Schwefelmetalle gelöst hat, in den Tiegel und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Man giebt nun die achtfache Menge festes Natriumhydroxyd und einige Körnchen Natriumnitrat hinzu und schmilzt anfänglich bei niedriger Temperatur, um Ueberschäumen zu vermeiden, zuletzt aber längere Zeit bei Rothglühhitze. Die erkaltete Masse wird mit viel heissem Wasser behandelt, bis das Ungelöste ein feinzertheiltes Pulver bildet; der Tiegel wird mit Wasser völlig gereinigt und alles in ein grösseres Becherglas gespült. Um zu verhüten, dass das unlösliche Natriummetaantimonat nicht theilweise in lösliches Antimonat übergehe, setzt man zu der wässerigen Flüssigkeit so viel Alkohol vom spec. Gew. 0,833, dass das Volumen desselben zu dem des angewandten Wassers 1 : 3 wird, rührt alles gut durch einander und lässt die Flüssigkeit sich vollständig klären. In dem verdünnten Alkohol sind Natriumstannat und -arsenat vollkommen löslich. Die klare Lösung wird filtrirt; das Natriumantimonat wird mit einer Mischung von gleichen Volumen Wasser und Alkohol vom spec. Gew. 0,833, zuletzt noch mit einer solchen von drei Volumen Alkohol der bezeichneten Stärke und einem Volum Wasser ausgewaschen, bis ein kleiner Theil des Filtrates auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und von Schwefelwasserstoff nach längerem Stehen keinen gelblichen Niederschlag von Zinnsulfid mehr fallen lässt. In dem zum Auswaschen benutzten verdünnten Alkohol wird zweckmässig etwas Natriumcarbonat gelöst. Die angegebene Stärke des Alkohols ist genau einzuhalten. Das Natriumantimonat wird auf dem Filter mit einer Mischung von Salzsäure und Weinsäure übergossen und gelöst. Um die Säuren länger mit dem Salze in Berührung zu lassen, setzt man den Trichter mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht auf eine Flasche und lockert den Kork, sobald die Lösung auf dem Filter vollendet ist. Das Filter wird mit einer Mischung von verdünnter Salzsäure und Weinsäure ausgewaschen, bis in einer Probe des Filtrats Schwefelwasserstoff ein Niederschlag nicht mehr erzeugt. Aus der Lösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach S. 511 bestimmt.

Die Lösung des Natriumstannats und -arsenats wird gelinde erwärmt, um den grössten Theil des Alkohols zu verjagen; dann wird sie verdünnt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis der Geruch desselben dauernd bleibt. Man fällt nun die Lösung der Sulfometalle durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure und trennt Zinn und Arsen nach S. 614 (Bronze).

Die beim Schmelzen des Abstriches mit Soda und Schwefel erhaltenen unlöslichen Schwefelmetalle bestehen hauptsächlich aus Blei mit wenig Kupfer, Spuren von Silber und Eisen. Sie werden nach früher beschriebenen Methoden getrennt. Ausserdem finden sich in dem Ungelösten noch Theile von Schlacke und Herdmasse.

Zur Scheidung des Zinns von Arsen und Antimon ist auch das S. 524 beschriebene Verfahren von Clarke oder dasjenige von Carnot S. 628 dienlich.

Die Trennung des Arsens von Antimon und Zinn gelingt auch leicht nach dem Verfahren von E. Fischer, wenn man dasselbe in der von F. Hufschmidt[1]) angegebenen Weise ausführt. Man oxydirt die Legirung oder das Gemenge der Schwefelmetalle mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne und spült den Rückstand mit concentrirter Salzsäure in den Destillationskolben. Hierauf versetzt man mit 20 ccm einer concentrirten Lösung von Eisenchlorür und bringt die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure auf etwa 250 ccm. Der Destillationskolben steht einerseits mit einem Kühlapparate, andererseits mit einer Kochflasche in Verbindung, in welcher durch Erwärmen eines Gemisches von trockenem Kochsalz und Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6 ein lebhafter Strom Chlorwasserstoffgas entwickelt wird, welches man durch eine bis auf den Boden reichende Glasröhre in die arsenhaltige Flüssigkeit einleitet. Nachdem diese sich mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, beginnt man unter fortgesetztem Durchleiten von Salzsäuregas das Arsenchlorür abzudestilliren. Bei diesem Verfahren genügt zum Auffangen des Destillats eine einfache Vorlage nicht, wegen der überaus grossen Flüchtigkeit des Arsentrichlorids. Man verbindet daher den Kühlapparat mit einer Woulff'schen Flasche von etwa 900 ccm Inhalt, welche fast zur Hälfte mit Wasser, oder, wenn beträchtliche Mengen Arsen abzudestilliren sind, mit Kalilauge gefüllt ist und lässt die übergehenden Dämpfe 10 bis 15 mm unter dem Spiegel der Flüssigkeit eintreten. Ist Kaliumhydroxydlösung vorgelegt, so muss die Zuleitungsröhre ziemlich weit sein (10 bis 11 mm), um Verstopfung durch das entstehende Chlorkalium und ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhindern; auch muss die Woulff'sche Flasche abgekühlt werden, da im Verlaufe der Destillation ihr Inhalt sich stark erhitzt. Unter den beschriebenen Umständen ist eine Operation genügend, um sämmtliches Arsen im Destillate zu erhalten, und zwar genügt es, etwa 100 ccm der Flüssigkeit abzudestilliren, während nach Fischer's ursprünglichem Verfahren die Destillation jedesmal so weit fortgesetzt werden muss, bis nur noch ein geringer Rest einer stark concentrirten Flüssigkeit im Kolben zurückbleibt. Aus dem sauren Destillate fällt man das Arsen durch Schwefelwasserstoff und sammelt es auf gewogenem Filter. Das Destillat enthält kein Antimon oder Zinn.

[1]) Berichte d. deutschen chem. Ges. XVII, 2245; siehe auch: A. Classen und R. Ludwig, ebenda XVIII, 1110.

2) *Antimon-Zinnlegirungen.* Das Britanniametall und die sogenannten Lager- oder Antifrictionsmetalle sind Mischungen von vorwiegend Zinn mit Antimon und Kupfer, bisweilen auch Blei. Zur Analyse wird die Legirung so weit als möglich zerkleinert und sodann in einer Flasche mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 oxydirt; eine noch concentrirtere Säure greift die Legirung nur unvollständig an. Man dampft so weit als möglich ab, übersättigt mit Ammoniak und darauf mit Ammoniumsulfid. Die Trennung der in Lösung übergegangenen Metalle, Antimon und Zinn, erfolgt nach S. 625.

Zur Trennung von Antimon und Zinn versetzt Carnot die salzsaure Lösung der beiden Metalle mit Ammon oder einem Salze desselben, fügt sodann eine Lösung von 2 g Oxalsäure hinzu und darauf nochmals Ammoniak, jedoch ohne vollständig zu sättigen. Nun wird auf 250 bis 300 ccm verdünnt und so viel Thiosulfatlösung zugegeben, dass auf einen Gewichtstheil Antimon zehn Gewichtstheile des krystallisirten Salzes treffen. Man erhitzt die Flüssigkeit, die in der Kälte klar ist, aber in der Wärme sich trübt, bis der Niederschlag roth wird. Dann versetzt man mit 1 oder 2 ccm verdünnter Salzsäure und kocht einige Minuten, damit der Niederschlag sich klar absetze. Bleibt die Lösung, nachdem man einige Tropfen Salzsäure zugegeben hat, klar, so muss man nochmals Thiosulfat hinzusetzen. Wird sie milchig und weiss, so ist die Fällung beendet; wird sie gelb oder röthlich, so muss man noch mehr Salzsäure, eventuell noch Thiosulfat, zufügen, bis eine völlig weisse Trübung entsteht. Der Niederschlag besteht aus Antimonoxysulfür, welches mit reichlichen Schwefelmengen gemischt ist; er wird auf gewogenem Filter gesammelt und durch Erhitzen im Kohlensäurestrome in Antimontrisulfid verwandelt. Das Filtrat enthält alles Zinn. Man sättigt dasselbe noch warm mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Schwefelammonium und fällt durch Essigsäure — nicht mittelst Salzsäure, welche Oxalsäure frei machen würde — das Zinnsulfid.

12) Arsen.

Uebersicht. Zur Darstellung des metallischen Arsens (Fliegenstein) dient theils das in der Natur gediegen vorkommende als Scherbenkobalt bekannte Mineral, theils die Verbindungen desselben mit Eisen (Arsenikalkies, Fe_2As_3) und Schwefeleisen (Arsenkies, $FeS_2 + FeAs_2$). Durch die hüttenmännischen Röstprocesse wird aus arsenarmen Erzen Arsenigsäure verflüchtigt und in Rauchcanälen condensirt. Solcher Flugstaub bildet das Rohmaterial für die grossen Mengen Arsenigsäure, deren die Industrie bedarf.

Die dokimastischen Proben auf trockenem Wege zielen nur darauf hin, festzustellen, wie viel metallisches Arsen oder Arsensulfür aus einem

gegebenen Rohmaterial dargestellt werden kann. Dieselben sind Sublimationsproben und bieten nur geringe Genauigkeit. Zur Ermittelung des Arsengehalts von Erzen und Hüttenproducten dienen die Proben auf nassem Wege oder eine Combination von trockener und nasser Probe. Es wird darum an dieser Stelle von den trockenen Probirverfahren völlig abgesehen.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Combinirte trockene und nasse Probe.* Dieses Verfahren wurde von F. Reich angegeben und ist in der Form, welche es durch Th. Richter erhalten hat, auf den Freiberger Hüttenwerken üblich. Dasselbe beruht darauf, dass das Arsen in Arsensäure übergeführt und durch Silberlösung gefällt wird. In dem Niederschlage wird das Silber auf trockenem Wege bestimmt und daraus der Arsengehalt der Probe berechnet. 0,5 g der Probesubstanz werden in einem Porcellantiegel mit verdünnter Salpetersäure versetzt und auf heissem Sandbade fast vollständig eingedampft. Hierauf setzt man das zwei- bis dreifache Gewicht chlorfreies Natriumcarbonat und fast ebensoviel Salpeter hinzu und schmilzt in der Muffel oder über der Lampe, bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Abkühlen zieht man die Schmelze mit heissem Wasser aus, filtrirt, säuert die alkalische Lösung mit Salpetersäure an und erwärmt auf einer heissen Platte, um das Kohlendioxyd auszutreiben. Man neutralisirt hierauf nahezu mit Ammoniak, erwärmt und versetzt mit einem hinreichenden Ueberschuss von Silbernitrat. Die Flüssigkeit muss nun mit Ammoniak genau neutralisirt werden, damit sämmtliches Arsen als braunrothes Silberarsenat, Ag_3AsO_4, gefällt werde, ohne dass sich dem Niederschlage Silberoxyd beimengt. Zu diesem Zwecke bringt man das Becherglas unter eine Bürette mit verdünntem Ammoniak und lässt unter fortwährendem heftigem Umrühren langsam Ammoniak zutropfen. Das Silberarsenat ballt sich durch Umrühren zusammen und setzt sich rasch zu Boden. Sobald ein neuer Tropfen Ammoniak in der klaren Flüssigkeit über dem Niederschlage keine Wolke von Silberarsenat mehr hervorbringt — eine geringe Menge Silberoxyd ist, wie L. W. Mc Cay gezeigt hat, in der Ammoniumnitrat haltenden Flüssigkeit löslich — und die Reaction der Lösung mit empfindlichem Lackmuspapier sich gerade schwach alkalisch zeigt, lässt man nach nochmaligem Umrühren abkühlen, filtrirt und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus. Nachdem derselbe getrocknet worden ist, wird er vom Filter entfernt, das Filter auf einem Scherben eingeäschert, der Niederschlag zur Asche gegeben, mit Probirblei beschickt und nach dem Ansieden auf der Capelle abgetrieben. Aus dem Gewichte des Silberkorns berechnet man den Gehalt der Probe an Arsen. 100 Gewichtstheile Silber entsprechen 23,16 Gewichtstheilen metallischem Arsen oder 30,57 Gewichtstheilen Arsenigsäure.

Maassanalytische Methoden. α) Pearce's Modification des Reich'schen Verfahrens. Der Niederschlag von Silberarsenat

wird, nachdem er durch Decantation sorgfältig ausgewaschen worden ist, in reiner chlorfreier Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Eisenalaun versetzt und das Silber nach Volhard mit Rhodanlösung titrirt. Aus der gefundenen Silbermenge berechnet man das Arsen, wie oben gezeigt.

β) Methode nach F. Mohr. Dieselbe erheischt, dass das Arsen als Arsenigsäure anwesend ist. Diese wird in schwach alkalischer Lösung durch Jod in Arsensäure übergeführt; der geringste Ueberschuss des letzteren giebt sich durch Bläuung zugesetzter Stärkelösung zu erkennen. 5,113 g reines über Jodkalium umsublimirtes Jod, welches im Exsiccator getrocknet worden ist, wird mit 10 g Kaliumjodid in wenig Wasser gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung zeigen 0,100 g Arsenigsäure an. — Enthält die Probe Arsenigsäure, so löst man dieselbe in Kalilauge, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und fügt dann eine Lösung von Mononatriumcarbonat hinzu, bis die Reaction deutlich alkalisch geworden. Dann versetzt man mit Stärkelösung und titrirt mit der Jodlösung. Enthält die Lösung Arsensäure, so lässt sich dieselbe mit Schwefligsäure nach der Vorschrift Holthof's (S. 514) zu Arsenigsäure reduciren. Frisch gefälltes Arsensulfid kann man in Natriumhydroxyd lösen und mit einem grossen Ueberschuss von frisch gefälltem basischem Wismuthnitrat in Arsenigsäure überführen (S. 513).

Gewichtsanalytische Methoden. *α*) Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarsenat. Das Erz wird aufgeschlossen, wie bei der Reich'schen Probe (S. 629) angegeben ist, und die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen. Nachdem die Lösung angesäuert und das Kohlendioxyd durch Erwärmen ausgetrieben ist, übersättigt man mit Ammoniak und fällt mit einer ammoniakalischen Mischung von Magnesium-Ammoniumchlorid, welche nicht in zu grossem Ueberschuss angewendet werden darf. Man filtrirt den Niederschlag, nachdem er vier bis sechs Stunden gestanden, auf ein gewogenes Filter und behandelt denselben nach S. 512.

B. Brauner[1]) verfährt mit leichter Abänderung des von Wood[2]) angegebenen Verfahrens in folgender Weise: Die Fällung geschieht durch Magnesiamischung unter Zusatz von Ammoniak und $^1/_2$ Volum 85 procentigem Alkohol. Man lässt über Nacht stehen, decantirt die klare Lösung über dem Niederschlage, löst diesen in Salzsäure und fällt nochmals unter Zusatz von Ammoniak und $^1/_2$ Vol. Alkohol. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gegeben, mit einer Mischung von 1 Vol. Ammoniak, 2 Vol. Alkohol und 3 Vol. Wasser gewaschen, getrocknet und möglichst vollständig in einen dünnwandigen Porcellantiegel gebracht. Dieser wird in einen grösseren Platintiegel eingesetzt, das Salz mit drei Tropfen Salpetersäure befeuchtet, um das Ammoniak, welches zur Re-

[1]) Fresenius, Zeitschr. **16**, 57.
[2]) Ebenda **14**, 356.

duction der Arsensäure Anlass geben kann, in Nitrat zu verwandeln, dann der Tiegel bedeckt und zuerst etwa 15 Minuten lang gelinde, darauf aber zu starker Rothgluth erhitzt. Der auf dem Filter verbliebene Rest des Salzes wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser in einen untergestellten grösseren Porcellantiegel gewaschen, zur Trockne verdampft und geglüht. Man hat dann alle Arsensäure als Magnesiumpyroarsenat, $Mg_2As_2O_7$, gewogen. Dasselbe enthält 49,867 Proc. As = 65,827 Proc. As_2O_3.

β) Bestimmung als Silberarsenat nach Leroy W. Mc Cay. Der nach Reich's Verfahren erhaltene Niederschlag von Silberarsenat wird durch Decantation gewaschen, in wenig Ammoniak gelöst, die Lösung in einer gewogenen Platinschale eingedampft, getrocknet und als Ag_3AsO_4 gewogen. Der Niederschlag enthält 16,206 Proc. As, entsprechend 21,392 Proc. As_2O_3.

Erzeugniss. Das Arsen kommt als Fliegenstein, als Arsenigsäure (Arsenik, Weissglas) oder als Schwefelarsen (Rothglas und Gelbglas) in den Handel.

Metallisches Arsen, der Fliegenstein, wird durch Sublimation aus Arsenkies erhalten. Die Verunreinigungen, welche ihm beigemischt sein können, werden sonach nur aus geringen Mengen mitgerissenen Eisen- und Arsensulfids bestehen. Sollte zur Bestimmung des Werthes die Beurtheilung nach dem äusseren Ansehen oder die Ermittelung des Arsengehaltes nicht genügen, so müsste zunächst eine Schwefelbestimmung vorgenommen werden. Auflösen der Probe in Königswasser, Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure zur Zerstörung aller Salpetersäure und Fällung durch Baryumchlorid führt zum Ziele. Der Eisengehalt kann dadurch ermittelt werden, dass man etwa 5 g der feingepulverten Probe mit dem gleichen Gewichte Schwefel mengt und in einem grösseren Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome unter einem guten Abzuge erhitzt. Das Eisen bleibt als Eisensulfür zurück.

Arsentrioxyd (As_2O_3), welches als Mehl oder Weissglas in den Handel kommt, ist gleichfalls ein Sublimationsproduct. Das erstere (Arsenmehl) wird aus Flugstaub auf einem Flammofenherde mit rauchloser Feuerung verflüchtigt und in langen Canälen condensirt. Als Verunreinigung kann, wenn nicht grobe Verfälschung vorliegt, nur Koksasche in geringen Mengen auftreten. Der Arsenik muss sich daher völlig oder bis auf unbedeutende Spuren verflüchtigen lassen. Zeigt sich bei vorsichtig geleiteter Sublimation, d. h. bei möglichst niedriger Temperatur, der erste Anflug etwas röthlich gefärbt, so ist der Arsenik etwas schwefelhaltig. Man beobachtet diesen Umstand am besten, wenn man die Sublimation in einer Porcellanschale vornimmt, welche mit einer anderen Porcellanschale oder einer Glasschale bedeckt ist, und

wenn man das Erhitzen sofort unterbricht, sobald die ersten Dämpfe auftreten. — Besitzt das Arsenmehl einen Stich ins Röthliche, so wird derselbe von Selen verursacht sein. Dasselbe kann, da es in sehr feiner Vertheilung im Arsenik vorhanden ist, dem Mehle durch Erhitzen mit einer Lösung von Cyankalium entzogen werden; aus dieser Lösung wird es durch Uebersättigen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Weissglas wird durch Sublimation des Arsenmehles aus eisernen Kesseln erhalten und muss daher in noch höherem Grade rein sein als dieses.

Rothes Arsenglas ist eine nicht gesättigte Verbindung des Arsens mit Schwefel; es wird durch Sublimation von Arsenkies mit Schwefel oder Schwefelkies dargestellt. Als Verunreinigungen können mitgerissene Schwefelmetalle — Blei- und Eisensulfid — auftreten. Dieselben bleiben beim Erwärmen des gepulverten Rothglases mit Kaliumsulfidlösung oder mit Kalilauge und Schwefel zurück. (Behandelt man das gepulverte Rothglas mit Kalilauge allein, so bleibt ein schwarzer Rückstand von metallischem Arsen.)

Gelbglas ist glasartige Arsenigsäure, welche durch Zusatz von etwas Schwefel bei der Sublimation gelb gefärbt worden ist.

13) Quecksilber.

Uebersicht. Für die Gewinnung des Quecksilbers ist das Vorkommen des gediegenen Metalles und vor allem der Schwefelverbindung desselben, des Zinnobers, von Wichtigkeit. Seltene natürlich vorkommende Verbindungen des Metalles sind das Quecksilberhornerz, Hg_2Cl_2, das Selenquecksilber und das Silberamalgam, dessen Quecksilbergehalt in weiten Grenzen schwankt. Quecksilber bildet auch einen Bestandtheil mancher Fahlerze und wird in Ungarn aus denselben gewonnen. In den Rückständen der Amalgamation der Erze findet sich Quecksilber gediegen und als Chlorür. Die Flüchtigkeit des Metalles bei nicht sehr hoher Temperatur und die leichte Zersetzbarkeit des Zinnobers ermöglichen die einfache und vollständige Trennung des Quecksilbers von allen Beimengungen und verleihen der trockenen Probe leichte Ausführbarkeit und sichere Ergebnisse. In neuester Zeit hat auch die elektrolytische Bestimmung Eingang in die Technik gefunden.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Trockene Proben.* Uebersicht. (Zuschläge.) Enthält das Probegut nur gediegenes Quecksilber oder Amalgame, so wird es ohne Zuschläge der

Destillation unterworfen; Zinnober und andere Quecksilberverbindungen müssen mit Substanzen beschickt werden, welche das Quecksilber in Freiheit setzen. Als solche dienen schwarzer Fluss, Kalk, Bleiglätte, Eisenfeile und Holzkohle. Enthält das Zinnobererz noch andere Gemengtheile flüchtiger Natur, wie z. B. Arsen und Schwefelarsen, so wählt man Bleiglätte zur Beschickung, welche den Schwefel des Zinnobers zu Schwefligsäure oxydirt und mit Schwefelarsen eine schlackenartige Verbindung eingeht. Ebenso dient Bleiglätte oder Mennige zur Oxydation bituminöser Substanzen, welche in manchen Quecksilbererzen in beträchtlichen Mengen vorkommen (Idrialin im Quecksilberbranderz) und bei der Destillation das Quecksilber verunreinigen würden. Die Quecksilberchloride werden durch schwarzen Fluss zersetzt; Bleiglätte übt keine Wirkung auf das Chlorid aus, welches sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur verflüchtigt und auch durch einen Zusatz von Kohle nur zu dem gleichfalls flüchtigen Chlorür reducirt wird.

α) Eschka's Quecksilberprobe[1]). Das Quecksilbererz wird im Porcellantiegel erhitzt, das sich verflüchtigende Quecksilber durch einen Deckel von Goldblech aufgenommen und durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt. Die Einwage ist nach dem Gehalte des Erzes verschieden. Enthält dasselbe 1 Proc. und weniger, so nimmt man 10 g, bei einem Gehalte von 1 bis 10 Proc. 5 g, bei 10 bis 30 Proc. 2 g und bei noch höheren Gehalten 1 g und weniger. Man wägt in einem Porcellantiegel mit abgeschiffenem Rande, mengt die Probe mittelst eines Hornlöffels mit dem halben Gewichte ausgeglühter Eisenfeile und etwas Mennige und giebt auf die Mischung, wenn die Erze arm an Bitumen sind, noch eine 5 bis 10 mm starke Decke von Eisenfeile, welche man etwas festdrückt; bei bitumenreichem Erze bedeckt man statt mit Eisenfeile mit Mennige. Auf den Tiegel legt man einen gut passenden Deckel von Goldblech, welcher stark vertieft ist und bei einem Durchmesser von etwa 5 cm ein Gewicht von 12 bis 15 g besitzt. In die Vertiefung wird Kühlwasser gegeben und dann der Boden des Tiegels durch eine Gas- oder Weingeistflamme erhitzt. Nach etwa 10 Minuten entfernt man die Flamme, hebt nach dem Erkalten den Deckel mit der Hand ab, giesst das Wasser aus und wischt noch anhaftende Feuchtigkeit mit einem weichen Tuche ab. Erscheint der Quecksilberspiegel auf der unteren Seite des Deckels matt, was bei sehr bitumenreichen Erzen eintreten kann, so spült man den trübenden Ueberzug über einer Porcellanschale mit Aether ab und trocknet den Deckel wenige Minuten im Wasser- oder Luftbade oder dadurch, dass man denselben umgekehrt ein bis zwei Minuten lang auf den noch warmen — aber von der Flamme entfernten — Tiegel legt. Ist die Einwage zu reichlich gewesen, so kann bei dem Abspülen mit Aether etwas dünnflüssiges Amalgam in die Schale fliessen; man giesst dieses in die Höhlung des Deckels zurück, wo es von dem

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1872, Nr. 9; 1881, Nr. 37.

Golde festgehalten wird. Der im Exsiccator auf dem Porcellantiegel erkaltete Deckel wird entweder direct auf die Wagschale gelegt oder, wenn das Herabfallen des Amalgams zu fürchten ist, auf einem tarirten Porcellantiegel gewogen.

Um die höchste Genauigkeit, welche dieser Probe eigen ist, zu erreichen, ist es nöthig, dass der Golddeckel den Tiegel gut schliesst, weshalb man ihn auf den Rand desselben andrückt. Das Kühlwasser auf dem Deckel ist sorgsam zu ergänzen; je grösser die Vertiefung des Deckels ist, desto vollständigere Condensation wird durch die grössere Menge des Kühlwassers erreicht. Die Temperatur ist allmälig zu steigern, so dass nach etwa 5 Minuten der Boden des Tiegels glüht und 5 Minuten lang im Glühen erhalten bleibt. Das Probematerial muss gut verrieben und möglichst wenig feucht sein; das aus der Probe verdunstende Wasser ist ein Hinderniss der vollständigen Amalgamation und kann leicht Theile der Beschickung mit sich fortführen. Zu hohe Einwage ist zu vermeiden, damit nicht leicht abtropfendes Amalgam entstehe. Die Wage, auf welcher der Golddeckel gewogen wird, soll noch 0,2 mg anzeigen. Dass das Kühlwasser durch sorgfältiges Auswischen der Höhlung und Trocknen sorgfältig entfernt werden muss, erscheint selbstverständlich. — Der Golddeckel wird nach jeder Probe ausgeglüht und kann seinem Zwecke viele Jahre dienen, wenn man ihn sorgfältig behandelt, damit er seine Form nicht verliere.

β) Biewend's Methode. Um geringe Mengen Quecksilber zu erkennen, mengt Biewend das Probegut mit dem doppelten Volumen feinzertheilten, durch Eisen aus Kupfervitriol gefällten Kupfers, bringt die Mischung in ein 15 mm weites Probirröhrchen und schiebt bis dicht über dieselbe ein blank polirtes 1 mm dickes Goldplättchen, welches an einer wellenförmig gebogenen Uhrfeder angenietet ist und durch die gegen die Wände drückende Feder in seiner Lage erhalten wird. Man erhitzt das Glasröhrchen vorsichtig bis zum Rothglühen, so dass das Goldplättchen nicht zu heiss wird, wäscht dasselbe mit Alkohol ab und erkennt das Quecksilber an den weissen Flecken. Das nach dem Ausglühen matte Plättchen wird wieder blank polirt, indem man es auf eine ebene Holzunterlage legt, mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und mit einer dicken, stählernen Stricknadel darüber streicht.

γ) Destillationsprobe in Röhren nach H. Rose. In eine, an einem Ende zugeschmolzene, 350 bis 450 mm lange und 10 bis 15 mm weite Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase bringt man zuerst eine kleine Menge von Natriumbicarbonat oder Magnesit, dann eine Schicht von reinem Aetzkalk, am besten gebrannten carrarischen Marmor, hierauf die mit überschüssigem Aetzkalk innig gemengte Quecksilberverbindung, davor Kalk, mit welchem der Mischungsmörser ausgerieben wurde und zuletzt noch eine Schicht reiner Kalkerde. Man zieht das offene Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus und biegt diese unter einem stumpfen Winkel abwärts. Durch Klopfen der

horizontal gelegten Röhre stellt man zwischen der oberen Seite derselben und der Füllung einen Zwischenraum her, in welchen die Gase entweichen können, ohne dass Kalk ausgetrieben oder das zum Glühen erhitzte Glas aufgeblasen wird. Dann legt man die Röhre in einen Verbrennungsofen, wie man ihn zu organischen Elementaranalysen benutzt und bringt unter die abwärts gebogene Mündung ein Kölbchen mit Wasser, unter dessen Oberfläche das ausgezogene Ende eben eintaucht. Man erhitzt zuerst die Schicht Kalkerde, welche vor der Mischung liegt, bis zum Rothglühen, erwärmt dann langsam das Gemenge, bis es ebenfalls roth glüht und erhitzt erst jetzt die hinter der Mischung liegende Kalkerde stark, das Mononatriumcarbonat aber nur schwach, damit sich aus demselben ein langsamer Strom Kohlendioxyd entwickele, welcher allen Quecksilberdampf aus der Röhre austreibt. Das überdestillirende Metall sammelt sich unter dem Wasser zu einer Kugel mit glänzender Oberfläche an; ein Theil bleibt in dem ausgezogenen Röhrenende. Man schneidet dies mit der Feile ab und spült das Quecksilber in die Vorlage zur Hauptmenge. Das Quecksilber wird in einem kleinen Porcellantiegel erst mit Fliesspapier, dann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Nach diesem Verfahren ist auch der Metallgehalt der Chlorverbindungen des Quecksilbers genau zu bestimmen.

Nasse Proben. Uebersicht. Es ist bis jetzt kein maassanalytisches Verfahren angegeben worden, welches sich für die Technik passend erwiesen hat. Von gewichtsanalytischen Methoden hat das elektrolytische Verfahren als technische Probe in Almaden Eingang gefunden.

α) Abscheidung mittelst Zinnchlorür. Ist das Quecksilber im Erze als Zinnober enthalten, so zersetzt man denselben mit Königswasser und zerstört den Ueberschuss der Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure. Der Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und, wenn nöthig, filtrirt. Die Quecksilberchloridlösung wird sodann mit einem Ueberschusse einer klaren Lösung von Zinnchlorür bis zum Aufkochen erhitzt und im verschlossenen Kölbchen erkalten gelassen. Sobald sich das Quecksilber abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit abgegossen und das Metall mit salzsäurehaltigem Wasser so lange gewaschen, bis sich die Waschflüssigkeit durch Schwefelwasserstofflösung nicht mehr bräunt. Man entfernt die Säure durch Decantiren mit reinem Wasser, spült das Quecksilber in einen tarirten Porcellantiegel, entfernt das Wasser durch Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und wägt. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, dass das Quecksilber sich zu grösseren Kugeln vereine. Um dies zu erreichen, darf man sich keiner Zinnchlorürlösung bedienen, welche von zu alter Bereitung ist und deshalb viel Zinnchlorid enthält. Ist die Zinnchlorürlösung trübe, so giebt man Salzsäure bis zur völligen Klärung hinzu; lässt sich letztere erst durch Kochen erreichen, so ist die Lösung nicht mehr tauglich. Erhält man das ausgeschiedene Quecksilber in kleinen

Kugeln, so erhitze man dieselben, nachdem man die völlig klare Flüssigkeit abgegossen hat, mit etwas Salzsäure, worauf die Vereinigung erfolgen wird. Der Kolben, in welchem das Kochen vorgenommen wird, muss vollständig rein sein; vor allem darf er nicht eine Spur Fett enthalten; man muss deshalb das Gefäss vor dem Versuche mit Natronlauge reinigen und mit reinem Wasser ausspülen.

β) Elektrolytische Abscheidung nach Classen[1]). Aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eines Quecksilbersalzes wird das Quecksilber in Form eines Spiegels oder kleiner Kügelchen an der negativen Elektrode ausgeschieden. Man nimmt die Operation in einer Platinschale vor, welche zugleich die Kathode bildet. Das Metall haftet gut an den Wandungen der Schale und lässt sich ohne Verlust auswaschen; doch muss dies ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Zur Fällung genügt ein Strom, welcher in der Minute 0,2 bis 0,5 ccm Knallgas liefert. Das mit Wasser und dann mit absolutem Alkohol abgespülte Metall wird vor dem Wägen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

γ) Elektrolytische Quecksilberprobe zu Almaden. In Almaden hat Luis de la Escosura die Elektrolyse in folgender Weise zur Gehaltsprüfung der Quecksilbererze angewendet[2]):

I) Elektrolyse von Erzlösung. 0,5 g Erz werden mit 10 bis 15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, und 0,5 bis 1 g Kaliumchlorat in kleinen Antheilen bis zur völligen Zersetzung des Zinnobers hinzugegeben. Wenn die Aufschliessung beendet ist, fügt man 50 ccm Wasser hinzu und kocht bis zum völligen Austreiben des Chlors. Aus der siedend heissen Lösung werden durch Zusatz von 20 bis 30 ccm einer gesättigten Lösung von Ammonsulfit Selen und Tellur gefällt. Nachdem man das verdampfende Wasser ersetzt hat, wird filtrirt, das Filtrat sammt den Waschwassern auf 200 ccm gebracht und mit dem Strom von zwei Bunsenelementen elektrolysirt. Als Anode dient ein Platinblech oder eine Platinschale, welche die Lösung enthält, als Kathode wird ein gewogenes Goldblech benutzt, welches durch das Quecksilber amalgamirt wird. Nach dem oben Angeführten kann man sich der Platinschale auch als Kathode bedienen, auf welcher das ausgeschiedene Quecksilber sich ausbreitet, während man eine Platinscheibe als Anode einhängt. Die Elektrolyse soll 20 bis 30 Stunden dauern.

II) Directe Elektrolyse des Erzes. In eine Platinschale wird das abgewogene fein gepulverte Erz, dessen Gewicht so bemessen ist, dass es etwa 20 mg Quecksilber enthält, unter Umrühren mit 10 ccm Salzsäure 90 ccm Wasser und 20 ccm einer concentrirten Lösung von Ammonsulfit versetzt; eine gewogene Goldscheibe von 4 cm Durchmesser wird eingetaucht, und nachdem die Schale auf eine leitende Unterlage gestellt ist,

---

[1]) Quantitative chem. Anal. durch Elektrolyse, 2. Aufl., Berlin 1886, S. 69.
[2]) Berg- und Hüttenmännische Zeitg. 1886, 329; Fresenius' Zeitschr. 25, 403.

der Strom geschlossen. Aus der Salzsäure wird Chlor entwickelt, welches im Entstehungszustande das Erz aufschliesst; das Ammonsulfit dient sowohl zur Ausfällung von Selen und Tellur (welche aber durch neue Antheile von frei werdendem Chlor gelöst werden müssen), wie auch zur Verminderung des Stromwiderstandes. Wenn die Zersetzung des Erzes beendet und sämmtliches Quecksilber auf der Goldscheibe abgeschieden ist, nimmt man die letztere rasch heraus, wäscht sie mit Wasser vollständig aus, entfernt das anhaftende Wasser mit Fliesspapier und trocknet im Exsiccator.

Erzeugniss. Quecksilber. Verfahren nach Fresenius. Zur Bestimmung der fremden Metalle, welche das käufliche Quecksilber verunreinigen können, hat Fresenius[1]) ein Verfahren ausgearbeitet. 100 g des Metalles werden in reiner, mässig starker, überschüssiger Salpetersäure gelöst; die Lösung wird zur vollständigen Ueberführung des Oxyduls in Oxyd längere Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Bleibt hierbei ein unlöslicher Rückstand — Zinnsäure, Antimonantimonat, Gold — so filtrirt man denselben ab. Die saure Lösung des Quecksilbernitrats wird unter Zusatz von 56 g (30 ccm) reiner concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit 120 ccm Wasser verdünnt worden ist, in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und bis zum Austreiben aller Salpetersäure erhitzt. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser und spült ihn in eine 3 bis 4 Liter haltende Stöpselflasche. Das Quecksilber ist theils als Sulfat gelöst, theils als basisches Sulfat ausgeschieden; demselben sind alle fremden Metalle als gelöste oder ungelöste Sulfate beigemengt. Der Inhalt der Flasche wird mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction und dann mit Ammonsulfid bis zu starkem Vorwalten des letzteren versetzt und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in gelinder Wärme digerirt. Die über dem dichten schwarzen Niederschlag stehende Flüssigkeit muss gelb gefärbt sein und stark nach Ammonsulfid riechen; anderenfalls muss noch etwas gelbes Schwefelammon hinzugesetzt und die Digestion verlängert werden. Die Schwefelammon haltende Lösung wird durch ein grosses glattes Filter von dem Quecksilbersulfid getrennt und letzteres mit Wasser, dem etwas Ammonsulfid hinzugesetzt ist, ausgewaschen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und lässt zwei bis drei Tage stehen; dann giesst man die über dem grösstentheils aus Schwefel bestehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und behandelt ihn nach dem Trocknen auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe auf Zinn, Antimon und Arsen zu untersuchen; weil er jedoch auch etwas Kupfer- und Quecksilbersulfid enthalten kann, so behandelt man ihn nochmals mit Ammonsulfid und trennt im Filtrate die drei in Schwefelammon löslichen Metalle nach Rose's Methode (siehe S. 625).

[1]) Zeitschrift f. anal. Chem. 2, 343.

Den Niederschlag von Schwefelquecksilber sammt den etwaigen Spuren, welche man von den in Schwefelammonium löslichen Sulfiden nachträglich abgeschieden hat, spritzt man in eine Kochflasche ab. Wird dazu sehr viel Wasser verwendet, so lässt man absitzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter und spritzt den geringen Inhalt desselben zum Hauptniederschlage. Zu dem etwa 500 ccm betragenden Kolbeninhalte setzt man 50 ccm reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und etwa 1 g Ammonnitrat und erhitzt etwa eine Stunde lang zu gelindem Sieden. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird filtrirt, ausgewaschen und die salpetersaure Lösung nach Zusatz reiner Schwefelsäure verdampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist; dann wird mit etwas Wasser verdünnt, ein gleiches Volumen Alkohol hinzugefügt, ein Niederschlag von Bleisulfat abfiltrirt und mit weingeisthaltigem Wasser gewaschen. Das Bleisulfat ist, nachdem es gewogen, in Schwefelblei überzuführen, in Salpetersäure zu lösen und auf Silber zu prüfen, welches durch einen geringen Chlorgehalt des Filtrirpapiers oder der Säuren mit in den Niederschlag geführt worden sein könnte.

Die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure auf Silber geprüft und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wird auf Wismuth, Kupfer und Cadmium untersucht; er ist frei von Quecksilbersulfid, wenn die Salpetersäure chlorfrei gewesen ist. Die von diesen Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Kochflasche mit Ammoniak, Salmiak und Schwefelammon versetzt, fast ganz gefüllt und 24 Stunden stehen gelassen. In dem Niederschlage bestimmt man Zink. Etwa vorhandenes Eisen darf nur dann als Bestandtheil des Quecksilbers angenommen werden, wenn alle Filter und Reagentien wirklich eisenfrei waren. — Eine Probe des mit Salpetersäure erschöpften Schwefelquecksilbers wird in einem Porcellantiegel geglüht; ist gut gearbeitet worden, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Amalgame. Zur Bestimmung des Quecksilbers in Amalgamen destillirt man dieselben entweder aus kleinen Glasretorten oder erhitzt die Verbindung im Platinschiffchen in einer Glasröhre, während ein Strom Wasserstoffgas darüber geleitet wird. Im letzteren Falle erfährt man den Quecksilbergehalt aus dem Gewichtsverluste. Ist das Quecksilber mit edlen Metallen verbunden, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über einer Lampe vorgenommen werden.

14) Platin.

Uebersicht. Die Platinerze kommen in sogenannten Seifenablagerungen vor und werden durch Waschen aus denselben in Form

eines Sandes gewonnen. Sie enthalten das Platin gediegen, aber nicht rein, sondern theils gemengt, theils in Verbindung mit den Metallen der Platingruppe und mit anderen Elementen. Vermischt mit dem Platin treten im Erze auf Gold, Osmirid, Magneteisen, Titan- und Chromeisenstein, Spinell, Zirkon und Quarz; in Verbindung mit dem gediegenen Platin des Erzes sind Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Kupfer und stets in beträchtlichen Mengen Eisen. Das specifische Gewicht gut aufbereiteter Platinerze (mit einem Gehalte von etwa 80 Proc. Pt) beträgt ungefähr 16. Im Handel pflegt es nur nach dem Gehalte an reinem Platin bezahlt und deshalb die Probe nur auf reines Platin angestellt zu werden; dasselbe wird bis auf Zehntelprocente angegeben [1]). Zu den früher allein benutzten Untersuchungsmethoden auf nassem Wege ist von Deville und Debray auch ein trockenes Probirverfahren hinzugefügt worden.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** *Trockene Probe.* Probe nach Deville und Debray. [1) Goldbestimmung.] 10 g Platinsand behandelt man einige Stunden mit kleinen Mengen kochenden Quecksilbers, welche abgegossen und erneuert werden, so dass das Erz mit Quecksilber gleichsam gewaschen wird. Das abgegossene Quecksilber wird insgesammt in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen, wobei das Gold zurückbleibt. Die Menge desselben wird nach diesem Verfahren etwas zu niedrig, aber immerhin hinreichend genau gefunden.

[2) Bestimmung der oxydirten Mineralien.] In einem kleinen irdenen Tiegel mit glatten Wänden schmilzt man etwas Borax, um die Innenseite des Tiegels zu verglasen, bringt nach dem Erkalten 7 bis 8 g reines granulirtes Silber und 2 g des Platinerzes hinein, giebt darüber etwa 10 g geschmolzenen Borax und legt oben darauf etwas Holzkohle. Man erhitzt nun den Tiegel über den Schmelzpunkt des Silbers, damit der Borax sehr flüssig wird und die Oxyde leicht aufzunehmen im Stande ist und rührt den flüssigen Borax mit einem Pfeifenstiele um. Nach dem Erkalten sondert man den Silberregulus ab, welcher das Platin mit allen begleitenden Metallen, auch mit dem Osmium-Iridium, enthält. Um die letzten anhängenden Theile von Borax wegzulösen, behandelt man den Regulus, wenn nöthig, mit etwas stark verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Trocknen und schwachen Glühen wird er gewogen. Zieht

[1]) Platinerze unterliegen bisweilen raffinirter Verfälschung. Eine solche Probe war mit Körnchen von verzinntem Kupfer oder Bronce vermischt, welche in Form und Farbe von den Platinkörnern auch bei nicht ganz oberflächlicher Betrachtung nicht zu unterscheiden waren. Wurde die Probe bei Luftzutritt geglüht, so oxydirte sich der dünne Zinnüberzug und es traten neben den dunklen Körnern des Erzes weisse mit Zinnoxyd überkleidete auf. Beim Behandeln der Probe mit Salzsäure erhielt man unter Wasserstoffentwickelung eine farblose Lösung, welche Zinnchlorür und Kupferchlorür enthielt. Das specifische Gewicht dieses Erzes betrug nur 12,55.

man von der Summe der Gewichte des angewendeten Platinerzes und des zugewogenen Silbers das Gewicht des Regulus ab, so erhält man als Differenz die Menge der dem Platinerze beigemengten oxydirten Stoffe. Das Platinerz und das Osmium-Iridium sind in dem Silber nicht gelöst, sondern mit demselben nur zusammengeschmolzen; vermuthlich ist es der Eisengehalt des Erzes, welcher die Legirung hindert. Durch Salpetersäure kann man das Silber weglösen; das Erz bleibt zurück. Der Rückstand kann noch zur Bestimmung des Osmium-Iridiums dienen (siehe nasse Probe).

[3) Bestimmung des Platingehaltes.] 50 g des Erzes werden mit 75 g Blei und 50 g reinem krystallisirtem Bleiglanz in einem gewöhnlichen Tiegel geschmolzen; dann giebt man 10 bis 15 g Borax hinzu und steigert die Hitze bis zur Schmelztemperatur des Silbers. Dabei wird häufig mit einem Pfeifenstiel umgerührt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis sämmtliches Platinerz vom Blei aufgelöst ist und beim Umrühren keine Körnchen des Erzes mehr zu spüren sind. Der Zusatz von Bleiglanz geschieht zu dem Zwecke, das Eisen, welches die Legirung des Bleies mit dem Platin verhindert, sowie das Kupfer in Schwefelmetall überzuführen. Dann muss jedoch dem überschüssigen Bleiglanz der Schwefel völlig entzogen werden. Zu diesem Zwecke fügt man nach erfolgter Lösung des Erzes 50 g Bleiglätte in kleineren Antheilen hinzu und zwar in dem Maasse, als sie durch Umsetzung mit dem Schwefelblei reducirt wird, bis sie zuletzt im Ueberschuss vorhanden ist. Man erkennt dies an der Beschaffenheit der Schlacke, von welcher dann der Pfeifenstiel angegriffen wird und an dem Aufhören der Entwickelung von Schwefeldioxyd. Während die Bleiglätte eingetragen wird, ist die Temperatur zu steigern. Ist die Zersetzung beendet, so lässt man langsam erkalten, zerschlägt dann den Tiegel, sondert die Schlacke ab, welche reich an Blei sein muss und auch das Eisen enthält und reinigt den Regulus, dessen Gewicht etwa 200 g betragen soll. Das Platin und die begleitenden Metalle Iridium, Palladium, Rhodium sind mit dem Blei legirt, nicht so das Osmium-Iridium, welches vom Blei nur benetzt wird und im unteren Theile des Regulus angesammelt ist. Von dem gut gereinigten und gewogenen König sägt man den unteren Theil, der etwa ein Zehntel vom Gewichte des Ganzen ausmachen muss, ab und wägt denselben. Den oberen Theil, welcher krystallinisch und sehr spröde ist, zerstösst man, mengt denselben mit den Sägespänen und wägt; die Summe der beiden Gewichte muss dem des ganzen Regulus gleich sein. Von dem mit den Sägespänen gemischten Pulver wird ein dem neunten Theile desselben entsprechendes Gewicht abgewogen und bei der Schmelztemperatur des Goldes auf der Capelle abgetrieben. Zurück bleibt ein schwammförmiges Platin mit etwa 28 Proc. Blei, welche durch Glühen auf einer neuen Capelle bei der Destillationstemperatur des Zinks bis auf 6 bis 7 Proc. herabgeführt werden können. Dies lässt sich aber nur durch sehr langes Rösten erreichen. Um das Blei durch Cupellation

vollkommen abzuscheiden, fügt man dem Rückstande etwa 5- bis 6mal so viel Silber hinzu, als man Platin in demselben vermuthet, setzt, wenn nöthig, noch Blei auf, cupellirt und wägt den Regulus. Das Uebergewicht über die Menge des zugesetzten Silbers ist das Gewicht des Platins und seiner Begleiter (Ir, Rh, Pd), zu welchem noch der durch Capellenraub erlittene Silberverlust zu addiren ist, den man dadurch bestimmt, dass man eine gleiche Menge Silber mit ungefähr demselben Bleizusatze gleichzeitig in der Muffel abtreibt. Auch lässt sich der Platingehalt der Legirung direct bestimmen, wenn man mit kochender Schwefelsäure das Silber löst und die zurückbleibenden Platinmetalle nach dem Auswaschen und Glühen wägt.

Ein anderes Verfahren, noch die letzten Antheile von Blei, welche in der Muffel nicht mehr entfernt werden können, aus der Legirung auszutreiben, besteht darin, dass man dieselbe auf einer Capelle in einer Knallgasflamme erhitzt, in welcher der Sauerstoff vorwaltet. Dann glüht man das Platin in der Höhlung eines Stückes Aetzkalk in einer oxydirenden Knallgasflamme so lange, bis alles Blei verdampft ist und bringt schliesslich das Platin zum Schmelzen. Nach dem Erkalten kocht man es zur Reinigung mit Chlorwasserstoffsäure und wägt es. Bei diesem Verfahren kann es vorkommen, dass die Oberfläche der Höhlung des Aetzkalkes eine Menge kleiner Platinkügelchen enthält.

Der Platinregulus entspricht gemäss der Einwage ungefähr einem Neuntel des im oberen Theile der Bleilegirung enthaltenen Platins und seiner Begleiter, man hat also aus dem Resultate den Gehalt der ganzen oberen Masse zu berechnen.

Um auch das in dem abgesägten Theile vorhandene Platin in Anrechnung zu bringen, löst man das Blei durch die zehnfache Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), welche mit der gleichen Menge Wassers verdünnt ist, wäscht den aus körnigem Osmirid und sehr fein vertheiltem Platin bestehenden Rückstand erst mit angesäuertem, dann mit destillirtem heissem Wasser durch Decantiren aus, trocknet, wägt und extrahirt aus der Masse durch heisses Königswasser das Platin. Das zurückbleibende, gut ausgewaschene und getrocknete Osmirid wird gewogen und das Platin aus der Gewichtsdifferenz gefunden.

Da Palladium, Iridium, Osmium und Rhodium, wie die Erfahrung gezeigt hat, stets eine constante Menge von 4 bis 5 Procent des Platins ausmachen, so zieht man von dem gefundenen Gewichte des letzteren 4 bis 5 Procent für diese Metalle ab.

Nasse Probe. Zur Ermittelung des Gehaltes an reinem Platin in dem Erze werden 2 bis 5 g in einem Porcellantiegel bei Luftzutritt geglüht. Die Körner nehmen dadurch eine dunkle Farbe an, weil das Eisen im Platin wenigstens oberflächlich oxydirt wird. Man digerirt nun mit verdünnter warmer Salzsäure, wodurch der Ueberzug von Eisenoxyd, sowie das dem Erze beigemengte metallische Eisen gelöst werden,

wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet denselben; behandelt dann die wieder blank erscheinenden Körner bei einer Temperatur von 70° mit Königswasser, welches man aus 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1,34 und 3 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 bereitet hat, giesst die Lösung vom Ungelösten ab und erneuert das Königswasser so oft, bis es vollkommen farblos bleibt, nachdem es zuletzt 12 bis 15 Stunden mit dem Rückstande in Berührung gewesen war. Das in Königswasser unlösliche Osmium-Iridium bleibt in Gestalt feiner Metallschüppchen zurück. Die Lösung des Platinerzes in Königswasser wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann einige Zeit auf eine Temperatur von 140° bis 150° erhitzt. Dadurch wird das Iridiumchlorid zu Sesquichlorid reducirt und durch Salmiak unfällbar gemacht. Man befeuchtet die Masse mit etwas Salzsäure, löst in Wasser auf, fügt eine heiss gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid hinzu und bringt das Gefällte auf ein gewogenes geräumiges Filter, wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumchlorid und die anhängenden Theile der letzteren Lösung mit 80 Proc. Alkohol aus. Das getrocknete Ammoniumplatinchlorid wird gewogen. Ein bestimmtes Gewicht desselben glüht man im Porcellantiegel und berechnet aus dem erhaltenen Platin den Gehalt der ganzen Probe. Das Glühen des Platinsalmiaks muss mit Vorsicht geschehen, damit nicht durch die entweichenden Dämpfe Theile des unzersetzten Doppelsalzes fortgerissen werden. Man bringt das Salz eingewickelt im Filter oder in Papier in den Tiegel, bedeckt denselben und verkohlt das Papier bei mässiger Hitze, welche man darauf zur Zersetzung des Doppelsalzes und zur Verflüchtigung des Salmiaks etwas steigert. Zuletzt verbrennt man die Filterkohle bei Luftzutritt und glüht den Platinschwamm. Grössere Quantitäten des Platinsalzes werden durch blosses Glühen im Tiegel nicht immer vollständig zerlegt; man erreicht dies aber, wenn man während des Glühens auf das Salz einige Krystalle reiner Oxalsäure legt, sicherer und leichter jedoch noch dadurch, dass man den durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltenen Platinschwamm schliesslich in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt. Das reducirte Platin löst man in verdünntem Königswasser, welchem man einen Ueberschuss von Salpetersäure zugefügt hat. Als unlöslicher Rückstand hinterbleibt Iridium, welches man filtrirt, gut auswäscht, glüht und nach Verbrennung des Filters mit Wasserstoffgas reducirt. Das Gewicht desselben wird von dem des Platins abgezogen.

Zur Trennung von Platin und Iridium benutzt W. v. Schneider[1]) das Verhalten der Tetrachloride gegen Natriumhydroxyd. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird das Iridiumchlorid unter Bildung von Natriumchlorid und Natriumhypochlorit zu Iridiumsesquichlorid reducirt und ist als solches nicht fällbar durch Chlorkalium- bezw. Chlorammonium. Auch

[1]) Liebig's Annalen, Supplementband V, S. 261.

die höheren Chlorverbindungen der übrigen Platinmetalle werden unter diesen Umständen rasch und vollständig auf die niederen Chlorirungsstufen geführt, während Platinchlorid auch durch langes Kochen nur spurenweise reducirt wird. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird die möglichst salpetersäurefreie Lösung, welche sich bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser ergiebt, mit kalifreiem Natriumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Der entstehende Niederschlag enthält alles Kupfer und Eisen sowie einen Theil der Platinmetalle. Die Lösung sammt Niederschlag wird gekocht, wobei die alkalische Reaction in dem Maasse verschwindet, wie die Bildung von Natriumhypochlorit vor sich geht. Man fügt dann einige wenige Tropfen Alkohol hinzu, kocht nochmals einige Zeit, um das Hypochlorit zu zerstören und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, bis die Auflösung des Niederschlags erfolgt ist. Die Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und das Platin mit einer heiss gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid gefällt; man filtrirt und wäscht mit einer gesättigten Lösung von Salmiak aus. Der Niederschlag von Platinsalmiak ist hellgelb und hinterlässt beim Glühen einen Platinschwamm, welcher schon in schwachem Königswasser sich leicht und ohne Rückstand mit hellgelber Farbe löst, wenn man nicht zu wenig Natriumhydroxyd angewendet hat. Man zieht daher vor, letzteres in nicht zu geringem Ueberschusse anzuwenden und die kleine Menge Platin, welche in diesem Falle zu Chlorür reducirt wird und sich der Fällung entzieht, für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die Metalle durch chemisch reines Zink. Das schwere, leicht auszuwaschende Metallpulver wird mit Salpetersäure behandelt, welche Kupfer und Palladium löst; aus dem Rückstande zieht man die geringe Menge Platin durch Königswasser aus und bestimmt dasselbe in vorhin angegebener Weise.

Ist das Platinerz goldhaltig, so behandelt man etwa 10 g desselben mit schwachem Königswasser, dampft die Lösung in einem tarirten Porcellantiegel ab, glüht und wägt. Dieses Verfahren giebt etwas zu hohe Resultate. Besser gelingt die Extraction durch eine Lösung von Brom in Salzsäure. Auch kann man zur Bestimmung des Goldes die Lösung des Erzes in Königswasser mit Salmiak auf dem Wasserbade zur Trockne dampfen und das Goldchlorid aus der trockenen Masse mit absolutem Alkohol ausziehen, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen und das Gold mit Eisenvitriol gefällt.

Erzeugniss. Platinlegirungen. Legirungen des Platins enthalten ausser verschiedenen unedlen Metallen Silber, Gold und Osmium-Iridium. Einige derselben haben Eingang in die Zahntechnik gefunden. Zur Bestimmung der edlen Metalle in denselben hat Nilson W. Perry[1]) eine

[1]) Fresenius, Zeitschr. **19**, 83.

verbesserte dokimastische Probe angegeben. 0,2 g der Legirung werden mit 0,1 g reinem Silber in Probirblei gewickelt und auf der Capelle abgetrieben. Der Verlust ergiebt die in der Legirung vertretenen unedlen Metalle. Da das Platin und die Platinmetalle die Schmelzbarkeit des Kornes sehr beeinträchtigen, so muss der Silberzusatz so gewählt werden, dass eine Legirung entsteht, welche bei der Temperatur der Muffel noch schmilzt und ein vollständiges Abtreiben ermöglicht. Es kann sonach rathsam sein, auf 0,1 g Silber statt 0,2 g nur 0,1 g der Legirung einzuwägen. Der durch Abtreiben erhaltene Regulus wird nach dem Wägen flach gehämmert, geglüht, ausgewalzt und wieder geglüht, in die bei der Goldprobe übliche Röllchenform gebracht und in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit gekocht. Der Rückstand wird gewaschen, geglüht und gewogen. Der beobachtete Verlust ergiebt das in der Legirung ursprünglich enthaltene und das vor dem Abtreiben zugesetzte Silber. Der Rückstand wird vor dem Löthrohre mit etwa zwölfmal so viel Silber legirt, als er Platin enthält. Die Legirung wird wieder ausgeplattet, in Röllchenform gebracht, und wie bei der Goldprobe üblich, zuerst mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,19, sodann mit solcher von 1,30 ausgekocht. Es bleiben Gold und Osmium-Iridium zurück, der Gewichtsverlust ergiebt die Menge des zugesetzten Silbers und das Platin. Gold und Osmium-Iridium werden durch Königswasser getrennt.

Die Trennung des Platins von anderen Metallen gelingt auf nassem Wege durch Lösung der Legirung in Königswasser und Fällung des Platins mit Salmiaklösung. Aus dem Niederschlage müssen die übrigen Metalle durch Salmiaklösung vollständig ausgewaschen werden, ehe man den Platinsalmiak glüht. Behandelt man eine Platinlegirung mit Salpetersäure, um die darin löslichen Metalle vom Platin zu trennen, so löst sich stets auch ein beträchtlicher Theil des Platins [1]). Um Silber von dem damit legirten Platin zu trennen, behandelt man die ausgewalzte Legirung wiederholt mit kochender concentrirter Schwefelsäure oder mit schmelzendem Kaliumbisulfat, wodurch nur das Silber, nicht das Platin angegriffen wird.

15) Uran.

Uebersicht. Die technische Verwendung des Urans gründet sich auf das Vermögen seiner Oxyde, Gläser und Porcellan zu färben; auch in der Photographie haben die Uransalze ihrer Lichtempfindlichkeit wegen Eingang gefunden. In den Handel kommen das Uranoxydnatron, Urangelb, welches den Gläsern die bekannte gelblichgrüne opalisirende Farbe ertheilt und das Uranoxydammoniak, welches unter der Glasur des Por-

[1]) Siehe Winkler in Fresenius' Zeitschr. 13, 369.

cellans in Uranoxydoxydul übergeht und eine tief schwarze Färbung erzeugt.

Das Material zur Darstellung der Uranverbindungen liefert fast allein das Uranpecherz, eine Verbindung von Uranoxyd mit Uranoxydul, in welchen ein Theil des letzteren durch Blei, in manchen Vorkommnissen auch durch die seltenen Erden (Thorerde, Ceroxyde und Yttererde) vertreten wird. Stets ist das Uranpecherz mit anderen Erzen, Bleiglanz, Arsen- und Schwefelkies, Silber-, Kobalt- und Nickelerzen, Wismuth u. s. w. vergesellschaftet.

Rohstoff und **Betrieb. Erze und Hüttenproducte.** Die Bestimmung des Uranoxyds wird meist auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt; durch Cl. Zimmermann sind auch die volumetrischen Methoden genau studirt worden.

I. Gewichtsanalyse. *α*) Bestimmung des Uranoxydoxydulgehalts in einem Erze oder Rückstande. Zu Joachimsthal, einem der Hauptsitze der Urangewinnung, wird die Probe in folgender Weise ausgeführt. 1 bis 2 *g* des fein gepulverten Erzes werden durch concentrirte Salpetersäure zersetzt; Kieselsäure und Bleisulfat werden abgeschieden. Man verdünnt die Lösung, wodurch basisches Wismuthsalz gefällt wird, und filtrirt. Das Filtrat wird zur Reduction der Arsensäure mit Schwefligsäure versetzt und der Ueberschuss durch Kochen vollständig ausgetrieben. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein, filtrirt von dem Niederschlage ab und oxydirt in dem Filtrat das Eisen durch Kaliumchlorat. Durch überschüssiges Ammoniumcarbonat wird Eisenhydroxyd gefällt; Uran, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink bleiben gelöst. Zum ammoniakalischen Filtrate setzt man vorsichtig Ammoniumsulfid, wodurch alle gelösten Metalle als Sulfide gefällt werden, und nur Uran als Oxydul in Lösung bleibt[1]). Wenn die Schwefelmetalle sich abgesetzt haben, giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt den Niederschlag erst dann auf dasselbe, wann das gelöste Uran durch Decantiren mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat zugesetzt hat, fast völlig ausgewaschen ist. Das Filtrat wird zur Entfernung des Ammoniumcarbonats und des Schwefelammoniums erhitzt, dann Uranoxydul durch Salpetersäure in Oxyd übergeführt und dieses durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird durch Glühen in Uranoxydoxydul ($UO_2 . 2UO_3$) verwandelt.

β) Patera's Probe auf Urangelb[2]). Das Erz wird durch etwa zweistündiges Erhitzen mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration zersetzt; ein grösserer Ueberschuss an Säure ist dabei zu vermeiden.

[1]) Es ist übrigens nicht nothwendig, das Eisenoxyd abzufiltriren, dasselbe verwandelt sich durch Zusatz von Schwefelammonium in Sulfid; indem es die Menge der Schwefelmetalle vermehrt, befördert es die Abscheidung von Nickel- und Zinksulfid; siehe H. Rose, Handbuch 2, 169.

[2]) Fresenius, Zeitschr. 5, 229.

Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und direct mit Natriumcarbonat übersättigt; darauf erhitzt man zum Kochen, um Uranoxyd zu lösen und etwa entstandene „Bicarbonate“ zu zersetzen. Der Niederschlag wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat durch Kaliumeisencyanür nicht mehr rothbraun gefärbt wird; dann wird etwas Salzsäure hinzugegeben, um das überschüssige Natriumcarbonat zu zerlegen und bis zum völligen Austreiben des Kohlendioxyds gekocht. Die Flüssigkeit, welche ausser Uran nur noch Spuren fremder Metalle enthält, wird mit Natriumhydroxyd gefällt und der orangefarbige Niederschlag von Natriumuranat mit nur wenig Wasser auf dem Filter ausgewaschen (wegen seiner merklichen Löslichkeit in reinem Wasser) und getrocknet. Er enthält noch überschüssiges Natron; man entfernt ihn daher thunlichst vollständig vom Filter, äschert dieses für sich ein, fügt die Asche zur Hauptmenge des Niederschlags und glüht im Platintiegel. Bringt man den Tiegelinhalt auf ein Filter, so lässt er sich sehr gut auswaschen und giebt nach dem Trocknen und Glühen Uranoxydnatron ($Na_2U_2O_7$), für welches 88,6 Proc. Uranoxydoxydul (Ur_3O_8) in Rechnung zu setzen sind.

Maassanalytische Methoden. α) Bestimmung des Uranoxyduls durch Chamäleon nach Belohoubek[1]). Man zersetzt 1 g des fein gepulverten Uranpecherzes durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf und verdünnt bis auf 250 oder 500 ccm. Von dieser Lösung bringt man 50 ccm in einen Kolben, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, bringt ein Stückchen eisenfreies Zink hinzu und erhitzt, nachdem man einen gut schliessenden, mit einem Bunsen'schen Ventil versehenen Stopfen aufgesetzt hat, bis zur völligen Auflösung des Zinks. Die Lösung muss mindestens 15 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 60° der Einwirkung lebhafter Wasserstoffentwickelung ausgesetzt sein; die gelbe Farbe des Oxydes geht dabei anfänglich in eine hellgrüne, dann in die meergrüne des Oxydulsalzes über. Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung, fügt noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Chamäleon. Je 8 Gewichtseinheiten Sauerstoff, welche das Chamäleon abgiebt, entsprechen 120 Gewichtseinheiten Uran oder 141,33 Gewichtstheilen Uranoxydoxydul (Ur_3O_8). Ist das Chamäleon auf Eisen gestellt, so hat man bei der Rechnung zu berücksichtigen, dass 120 Gewichtstheile Uran als Uranoxydul ebenso viel Sauerstoff aufnehmen wie 56 Theile Eisen, dass also diejenige Menge Chamäleon, welche 1 Gewichtstheil Eisen anzeigt, 2,1428 Gewichtstheilen Uran = 2,5232 Uranoxyduloxyd entspricht.

β) Bestimmung des Uransubchlorürs durch Chamäleon. Belohoubek und Fresenius haben die vorstehend beschriebene Me-

[1]) Fresenius, Zeitschr. 6, 120; 11, 179. Kerl, Metall. Probirkunst, 2. Aufl., S. 562.

thode nicht nur mit dem Uranoxydsulfat, sondern auch mit dem Chloride auszuführen empfohlen. Cl. Zimmermann [1]) hat aber gezeigt, dass die Reduction des Chlorids durch Zink nicht bei der dem Oxydul entsprechenden Chlorverbindung stehen bleibt, sondern bis zur Bildung eines Subchlorürs (U_4Cl_6), einer höchst unbeständigen Verbindung, weiter schreitet. Man kann jedoch auch diese Verbindung zur genauen Bestimmung des Urans benutzen, wenn man in folgender Weise verfährt: Die salzsaure Lösung des Uranoxyds wird mit Zink und Salzsäure in einem Kölbchen erwärmt, welches mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen ist. Es entsteht zuerst die den Uranoxydulsalzen zukommende meergrüne Farbe der Lösung, welche sich allmälig in Schmutziggrün, darauf in Schmutzigbraun verändert und zuletzt in prachtvolles Roth übergeht; sobald dieser Punkt erreicht ist, ist auch die Reduction beendet. Man giebt nun in eine Porcellanschale ein bekanntes, zur Oxydation des Subchlorürs mehr als hinreichendes Volumen Chamäleonlösung, säuert dasselbe mit Schwefelsäure stark an, fügt Mangansulfat hinzu und giesst in die so vorbereitete Flüssigkeit rasch die noch heisse Uranlösung ein. Den Ueberschuss an Chamäleon nimmt man mit einer auf Chamäleon gestellten Eisenvitriollösung hinweg und giebt zuletzt nochmals Kaliumpermanganat bis zur schwachen Röthung hinzu. Das dem Uransubchlorür entsprechende Uransuboxydul enthält nur halb so viel Sauerstoff wie das Uranoxyd; 132 Uransuboxydul (= 120 Uran) gebrauchen 12 Sauerstoff, um in Uranoxyd übergeführt zu werden, 1 Sauerstoff zeigt sonach 10 Uran oder 11,777 Uranoxydoxydul an. — Der Chamäleonlösung giebt man eine solche Concentration, dass 1 ccm etwa 0,0004 Sauerstoff entspricht.

γ) Jodometrisches Verfahren nach Cl. Zimmermann [2]). Versetzt man ein Uranoxydulsalz mit einer angesäuerten überschüssigen Lösung von Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$), so wird das Oxydulsalz vollständig in Oxyd verwandelt; fügt man nun zu der Flüssigkeit Kaliumjodid, so scheidet der Ueberschuss des Bichromats Jod aus, welches durch eine titrirte Lösung von Natriumthiosulfat zurückgemessen werden kann. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Das wie unter α) und β) reducirte Uransalz wird zu einer mit Salzsäure angesäuerten überschüssigen Lösung von Kaliumbichromat in eine Porcellanschale gegeben; die Flüssigkeit wird mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, darauf trägt man unter beständigem Umrühren eine wässerige Lösung von Kaliumjodid ein. Das ausgeschiedene Jod bestimmt man mittelst einer titrirten Lösung von Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung und titrirt schliesslich einen etwaigen Ueberschuss des Thiosulfates mit sehr verdünnter Jodlösung von bekanntem Wirkungswerth bis zur Bildung der blauen Jodstärke zurück. Die Kaliumbichromatlösung bereitet man

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. 23, 63.
[2]) A. a. O. S. 65.

durch Auflösen von 4,9033 g des reinen geschmolzenen Salzes zu 1 Liter; 1 ccm derselben entspricht 0,0008 g O oder 0,0127 g J. Der Wirkungswerth der Natriumthiosulfatlösung wird dadurch ermittelt, dass man zu einem abgemessenen Volumen der Bichromatlösung, nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, Jodkaliumlösung zufügt und das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung bestimmt. Der Urangehalt der Lösungen ergiebt sich aus dem Gewichte des Sauerstoffs, welchen die Bichromatlösung abgegeben hat. Hat man Uranoxydsulfat zu Oxydul reducirt, so entspricht 1 Gewichtstheil Sauerstoff 15 Gewichtstheilen Uran = 17,66 Uranoxydoxydul; hat man Suboxydul, so werden 10 Gewichtstheile Uran oder 11,777 Uranoxyduloxyd durch 1 Gewichtstheil Sauerstoff angegeben.

Erzeugniss. Urangelb. Das Urangelb wird im Handelsverkehr meistens nach seinem Aussehen im Vergleiche mit guten Mustern beurtheilt. Zeigt sich die Farbe reinen Mustern gleich, so pflegt das Präparat auch rein zu sein. Das Urangelb soll bei Behandlung mit Salzsäure keinen Rückstand hinterlassen, und eine völlig klare Lösung geben. Wird dieselbe mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat übersättigt, so muss die Flüssigkeit auch nach gelindem Erwärmen klar bleiben. Ein Tropfen von Ammoniumsulfid darf in der mässig warmen, mit Ammoniumcarbonat versetzten Lösung nur eine dunkle Färbung, aber keinen Niederschlag erzeugen.

X.

Metallsalze[1]).

1) Eisensalze.

Eisenvitriol ($FeSO_4$, $7H_2O$). Die Prüfung desselben hat sich meistens nur auf den qualitativen Nachweis des Vorhandenseins von Kupfer, Zink und Mangan zu erstrecken, als von denjenigen Metallen, welche der Verwendung des Salzes hinderlich sein können. Kupfer erkennt man an der Blaufärbung des nach Fällung des Eisens aus der mit Salpetersäure oxydirten Lösung mittelst Ammoniak gewonnenen Filtrats. Zum Nachweise von Zink und Mangan fällt man das Eisen (nachdem vorher ein etwaiger Gehalt an Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff entfernt worden ist) nach der Acetatmethode, übersättigt einen Theil des Filtrats mit Kaliumhydroxyd und leitet Schwefelwasserstoff ein; ein weisser Niederschlag zeigt Zink an. Zu einem anderen Theil des Filtrats fügt man eine kleine Menge Bromwasser, erwärmt auf 50 bis 60° und erkennt an dem etwa entstehenden braunen Niederschlag die Gegenwart von Mangan. — Den Gehalt des Eisenvitriols an Ferrosulfat ($FeSO_4$) bestimmt man am einfachsten und sehr zuverlässig auf maassanalytischem Wege mittelst Kaliumpermanganat; auf S. 418 ist diese Methode ausführlich erörtert.

Der ungefähre Eisenvitriolgehalt von Lösungen ergiebt sich nach Ermittelung des specifischen Gewichtes aus der folgenden Tabelle:

Vol.-Gew.	Procent $FeSO_4, 7H_2O$	Vol.-Gew.	Procent $FeSO_4, 7H_2O$
1,011	2	1,082	15
1,021	4	1,112	20
1,032	6	1,143	25
1,043	8	1,174	30
1,054	10	1,206	35
1,065	12	1,239	40

[1]) Die Untersuchung derjenigen Metallverbindungen, welche als Farbstoffe Verwendung finden (Berlinerblau, Bleichromat, Bleiweiss etc.), ist im Capitel „Farbstoffe" behandelt worden.

Eisenoxydsulfat [$Fe_2(SO_4)_3$ aq.]. Dieses in der Schwarzfärberei Verwendung findende Salz, welches unter dem Namen „salpetersaures Eisen" handelsüblich ist, kommt als braune Flüssigkeit von 45° bis 50° Bé. in den Handel. Sein Werth wird bedingt durch den Gehalt an Ferrisulfat [$Fe_2(SO_4)_3$]. Als Verunreinigungen finden sich stets Salpetersäure, häufig Salpetrigsäure, nicht selten ein starker Ueberschuss an freier Säure.

Die Untersuchung hat sich auszudehnen auf die Bestimmung des Eisengehaltes, welche in bekannter Weise durch Fällung als Hydroxyd oder nach Reduction zu Oxydulsulfat titrimetrisch zu geschehen hat, auf den Nachweis der Salpetersäure (mittelst Indigolösung) und der Salpetrigsäure; letztere wird an der Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte, von Eisen befreite Probe erkannt. Die technische Prüfung begnügt sich in der Regel mit der Controle des specifischen Gewichtes der gelieferten Waare, aus welchem an der Hand der Wolff'schen Tabelle der Gehalt an $Fe_2(SO_4)_3$ zu ersehen ist.

Spec. Gew.	Procent $Fe_2(SO_4)_3$	Spec. Gew.	Procent $Fe_2(SO_4)_3$
1,046	5	1,378	35
1,085	10	1,451	40
1,132	15	1,530	45
1,183	20	1,615	50
1,243	25	1,705	55
1,309	30	1,801	60

Eisenchlorid (Fe_2Cl_6 aq.). Findet als Oxydationsmittel in der Anilinfarbentechnik sowie in der Färberei Anwendung und ist namentlich auf seinen Gehalt an Eisenchlorür, Schwefelsäure und Salpetersäure zu prüfen. Ein Gehalt an fremden Metallen ist selten und für die Verwendung in geringem Grade nachtheilig; dagegen verlangt der Consument meistens vollkommene Wasserlöslichkeit. — Eisenchlorür wird an der Blaufärbung erkannt, welche Ferrikaliumcyanid in der Lösung hervorruft; Salpetersäure giebt sich nach der Methode mit Eisenvitriol und Schwefelsäure zu erkennen; Schwefelsäure wird mit Baryumchlorid nachgewiesen. Der Gehalt an Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) wird in der Weise ermittelt, dass man einen Theil der Lösung eines guten Durchschnittsmusters mit Zink und Schwefelsäure behandelt, wodurch das Chlorid in Chlorür übergeführt wird, und dass man letzteres mit Kaliumpermanganat titrirt. Bei Anwesenheit von Eisenchlorür ist die Menge desselben vorher zu bestimmen und bei der Titration in Abzug zu bringen.

Den ungefähren Gehalt von Lösungen an Fe_2Cl_6 giebt das specifische Gewicht nach der von Franz entworfenen Tabelle an:

Vol.-Gew.	Procent Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Fe_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Fe_2Cl_6
1,015	2	1,175	22	1,387	42
1,029	4	1,195	24	1,412	44
1,044	6	1,216	26	1,437	46
1,059	8	1,237	28	1,462	48
1,073	10	1,257	30	1,487	50
1,089	12	1,278	32	1,515	52
1,105	14	1,299	34	1,544	54
1,122	16	1,320	36	1,573	56
1,138	18	1,341	38	1,602	58
1,154	20	1,362	40	1,632	60

Eisenoxydnitrat kommt als tief rothbraune Flüssigkeit in den Handel und wird bezüglich seiner Güte in gleicher Weise untersucht wie das Eisenoxydsulfat s. v. S. 650.

Eisenacetat. Die technische Untersuchung der verschiedenen in den Handel kommenden Gemische von Ferro- und Ferriacetaten (holzessigsaures bezw. essigsaures Eisen) ist nur eine sehr oberflächliche. Ja, für viele Zwecke der Zeugfärberei (Herstellung des sogenannten Chamois) zieht man einem reinen Product eine rohe, theerige und kreosothaltige Waare (holzessigsaures Eisen) vor, weil diese Bestandtheile die allzu schnelle Oxydation des Eisenoxyduls verhindern. Ermittelung des specifischen Gewichts, welches 15 bis 18° Bé. betragen soll, ist oft die einzige vorzunehmende Prüfung; Bestimmungen der Essigsäure, des Eisenoxydul- und des Eisenoxydgehaltes werden bei der Billigkeit der Waare in der Regel nicht ausgeführt.

2) Aluminiumsalze.

Alaun. (*Kalium- und Ammon-Aluminiumsulfat.*) **Rohstoff.** Die zur Fabrikation des Alauns dienenden Stoffe sind: 1) Alaunschiefer und Alaunerde. 2) Kalium- bezw. Ammoniumsalze (Alaunfluss).

Alaunschiefer und Alaunerde. Der Werth derselben hängt von dem Gehalt an Schwefelkies resp. an (durch dessen Verwitterung entstandener) Schwefelsäure und an Thonerde ab. Zur Prüfung des Alaunerzes bestimmt man in einem Theil des richtig entnommenen und gut durchmischten Durchschnittsmusters die durch Wasser ausziehbare Menge Schwefelsäure mittelst Baryumchlorid, während in einem anderen Theil der Gesammtschwefelgehalt nach einem der Verfahren ermittelt wird, welche zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten dienen (s. Cap. Schwefelsäure). Aus der Differenz zwischen beiden Werthen ergiebt sich der Gehalt an Schwefelkies (FeS_2).

Zur Bestimmung der in verwitterten oder gerösteten Erzen enthaltenen Menge wasserlöslicher Basen kocht man eine Probe mehrere Male mit Wasser aus, dampft die Lösung, bezw. einen Theil der zu einem Liter aufgefüllten Lösung nach Zusatz von wenig Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure auf ein kleines Volumen ein und trennt alsdann Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium nach den üblichen Methoden.

Kalium- (seltener) *Ammoniumsalze.* Die Wahl des Fällungsmittels hängt von dessem Preis, hauptsächlich aber von der Beschaffenheit der Garlauge ab, ob dieselbe freie Schwefelsäure oder im Wesentlichen nur Aluminiumsulfat oder neben diesem mehr oder weniger fremde Sulfate (Eisenoxyd- bezw. Eisenoxydulsulfat) enthält.

In Anwendung kommen: a) Kalium- und Ammoniumsulfat (selten). Diese Salze werden durch eine Schwefelsäure- bezw. durch eine Ammoniakbestimmung mittelst des von P. Wagner modificirten Knoop'schen Azotometers (Näheres siehe im Cap. „Kunstdünger") auf ihre Reinheit untersucht.

b) Chlorkalium. Das am häufigsten zur Anwendung gelangende Chlorkalium aus Stassfurter Abraumsalz, welches zwischen 80 und 85 Proc. Kaliumchlorid enthält, wird nach der Platinchlorid-Methode auf seinen Gehalt an KCl geprüft. In den meisten Fällen begnügt man sich jedoch, die „alaunbildende Kraft" dieser Materialien zu prüfen (s. Betrieb).

Betrieb. Während des Verwitternlassens und des Röstens der Alaunerze findet eine Untersuchung auf chemischem Wege nicht statt. Dieselbe beschränkt sich vielmehr auf Prüfung der verschiedenen Laugen.

Rohlauge. Der Concentrationsgrad (die Stärke oder das specifische Gewicht), welcher bei dieser Lauge meistens zwischen 20 und 25° Bé. liegt, wird in Deutschland fast allgemein durch das Beaumé'sche Aräometer ermittelt. Den von demselben angegebenen Graden entsprechen die in folgender Tabelle angeführten specifischen Gewichte.

Grade Beaumé	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Specifisches Gewicht
1	1,0069	26	1,2182
2	1,0139	27	1,2285
3	1,0211	28	1,2390
4	1,0283	29	1,2497
5	1,0356	30	1,2605
6	1,0431	31	1,2716
7	1,0506	32	1,2828
8	1,0582	33	1,2943
9	1,0661	34	1,3059
10	1,0740	35	1,3177
11	1,0820	36	1,3298
12	1,0901	37	1,3421
13	1,0983	38	1,3546
14	1,1067	39	1,3674
15	1,1152	40	1,3804
16	1,1239	41	1,3937
17	1,1326	42	1,4072
18	1,1415	43	1,4210
19	1,1506	44	1,4350
20	1,1598	45	1,4493
21	1,1691	46	1,4640
22	1,1786	47	1,4789
23	1,1883	48	1,4941
24	1,1981	49	1,5097
25	1,2080	50	1,5255

Das in England übliche Twaddle'sche Aräometer, welches die specifischen Gewichte von 1000 bis 2000 (das specifische Gewicht des Wassers bei 16,2° C. zu 1000 angenommen) umfasst, hat vor dem Beaumé'schen den Vorzug, dass man für jeden Grad Twaddle 5 Einheiten zu 1000 nur zu addiren braucht, um das specifische Gewicht zu erhalten, wie folgende Tabelle veranschaulicht:

Grade Twaddle	Specifisches Gewicht	Grade Twaddle	Specifisches Gewicht
0	1000	110	1550
10	1050	120	1600
20	1100	130	1650
30	1150	140	1700
40	1200	150	1750
50	1250	160	1800
60	1300	170	1850
70	1350	180	1900
80	1400	190	1950
90	1450	200	2000
100	1500		

Eine quantitative Analyse der Rohlauge, welche neben Aluminiumsulfat hauptsächlich Eisenoxyd-, Eisenoxydul-, Calcium-, Magnesium- und

Alkalisulfat, sowie einige Chlorverbindungen und freie Schwefelsäure enthält, wird ihrer Umständlichkeit halber von dem Fabrikanten gewöhnlich nicht vorgenommen; sollte eine solche dennoch verlangt werden, so ist wie weiter unten angegeben zu verfahren.

Eine blosse Feststellung des Aluminiumsulfatgehaltes erreicht man auf folgendem Wege: Dem bei Siedhitze durch Ammonhydroxyd erhaltenen Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd wird letzteres durch wiederholtes Auskochen mit reinem Kaliumhydroxyd in Form von löslichem Kaliumaluminat entzogen. Man übersättigt die erhaltene Lösung darauf mit Salzsäure, fällt die Thonerde mit Ammonhydroxyd, wäscht anhaltend mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Nach einer anderen Methode bestimmt man in einem Theil der Lauge Aluminium- und Eisenoxyd zusammen durch Fällung mittelst Ammonhydroxyd und titrirt darauf in einem zweiten Theil nach vorgenommener Reduction des Eisenoxyds zu Oxydulsulfat (durch Zink und Schwefelsäure) mittelst Kaliumpermanganat.

Garlauge. Das Versieden der Rohlauge auf 35 bis 40° Bé. wird mit Hülfe der Beaumé'schen Spindel verfolgt. Die Bestimmung des Aluminiumsulfatgehaltes geschieht, um einen Anhalt für den Zusatz des betreffenden Kalium- (bezw. Ammonium-) salzes zu haben, vermittelst der Alaunprobe. Diese kann in folgender Weise angestellt werden:

Alaunprobe. Zu einer, in einem graduirten Glascylinder abgemessenen oder abgewogenen Menge Garlauge fügt man unter Umrühren so lange eine heisse gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in kleinen Portionen, wie noch eine krystallinische Abscheidung von Alaunmehl erfolgt. Ist eine Zunahme des Niederschlags nicht mehr zu bemerken, so ist die Probe vollendet. Die Menge des gemessenen oder das Gewicht des abfiltrirten und getrockneten Alaunmehls giebt einen Maassstab für den Gehalt an Aluminiumsulfat. Um eine gleichzeitige Ausscheidung des schwer löslichen Kaliumsulfats zu vermeiden, ist es vortheilhafter, eine Lösung von Ammonsulfat von bestimmtem Gehalt anzuwenden und aus der verbrauchten Menge die des Kaliumsulfats bezw. Chlorids zu berechnen.

[Es ist einleuchtend, dass diese Probe auch zur Bestimmung der alaunbildenden Kraft des Kalium- oder Ammoniumsalzes angewendet werden kann, wenn man zu der heissen Lösung einer gewogenen Menge des letzteren so lange Garlauge fügt (auf 100 g Kaliumsalz 1800 g Garlauge von 1,25 spec. Gew.), wie noch Zunahme des Niederschlags zu beobachten ist. Aus dem Gewicht des von der Mutterlauge getrennten und getrockneten Alauns ist die Menge Kaliumsalz zu berechnen, welche man einem bestimmten Volumen der Garlauge hinzufügen muss, um 100 Theile Alaun zu erhalten.]

Wenngleich diese Proben, welche in den verschiedenen Fabriken mannigfach modificirt zur Anwendung gelangen, nur annähernd richtige

Resultate geben, so genügen sie für den Betrieb vollkommen, weil etwaige Differenzen zwischen den Betriebs- und Proberesultaten zum Theil dadurch ausgeglichen werden, dass aus den verschiedenen Mutterlaugen, welche entweder Aluminiumsulfat oder Kalium- bezw. Ammonsulfat im Ueberschuss enthalten und welche in Reservoirs zusammengebracht werden, nach dem Versieden noch eine weitere Ausscheidung von Alaun statthat.

Eine vollständige quantitative Analyse der Alaunlauge wird sich so ausführen lassen, dass man in einem Theil derselben die Schwefelsäure mit Baryumchlorid, in einem anderen das Chlor durch Fällung mit Silbernitrat und in einem dritten Theil die Basen Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und die Alkalien nach den üblichen Methoden bestimmt, welche sich im Capitel „Eisen", S. 402 ff., ausführlich angegeben finden.

Mutterlauge. Die Mutterlauge von der ersten sowie die der zweiten Krystallisation wird nach dem Eindampfen durch die Alaunprobe ebenfalls auf den Aluminiumsulfatgehalt geprüft. Zeigen die letzten Mutterlaugen einen Gehalt von nur 1 bis 2 Proc. an diesem Salz, so findet keine weitere Verarbeitung auf Alaun statt. Dagegen werden dieselben, falls sie hinreichend Eisenoxydul- oder Eisenoxydsulfat enthalten, welches durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen ist (S. 418), auf Eisenvitriol verarbeitet.

Raffinirter Alaun und Rückstände. Die Gewinnung von raffinirtem Alaun durch Umkrystallisation des Rohalauns erfordert besondere chemische Untersuchungen nicht; ebenso wenig hat eine stete Prüfung der Auslaugerückstände und der Siedeschlämme, welche auf Eisenoxyd (Englisch-Roth, Braunroth, Colcothar etc.) verarbeitet werden, statt. Die Bestimmung des Gesammteisengehaltes dieser Abfallstoffe kann nach Lösung und Reduction zu Eisenoxydulsulfat mittelst Kaliumpermanganat leicht ausgeführt werden.

Erzeugniss. (Alaun.) *Qualitative Prüfung.* Da man in der Krystallform und in dem Aussehen der Producte hinreichende Garantie für deren Reinheit hat, so beschränkt sich die chemische Untersuchung des Alauns in den meisten Fällen auf eine qualitative Prüfung auf Eisen und auf freie Schwefelsäure.

Schwefelsäure. Diese weist man mittelst Blauholztinctur (nach Giesecke), welche durch vorhandene freie Säure schwach gelb, dagegen durch neutrale Salze (Alaun, Aluminiumsulfat) tief violettroth wird, oder durch Ausziehen mit Alkohol nach (s. unter Aluminiumsulfat).

Eisen. Weil schon ein Gehalt von $^1/_{1000}$ Eisenoxyd den Alaun für Zwecke der feinen Seiden- und Baumwollfärberei unverwendbar macht, so wird der Handelswerth hauptsächlich nach dem Eisengehalt bestimmt. Eine Prüfung desselben mittelst Kaliumsulfocyanid oder mit Ferrocyankalium ist daher unerlässlich.

Quantitative Analyse. Man löst eine grössere Menge eines sorgfältig gezogenen Durchschnittsmusters (etwa 200 bis 300 g) zu einem Liter, bestimmt in einem Theil die Schwefelsäure mit Baryumchlorid, scheidet aus einem zweiten Theil durch Fällung mit überschüssigem Ammonhydroxyd bei Kochhitze Aluminium- nebst Spuren von Eisentrihydroxyd ab, dampft das Filtrat zur Trockne und wägt das nach dem Glühen und dem Verjagen des Ammonsulfats zurückbleibende Kaliumsulfat. Die zusammen gewogenen Oxyde des Eisens und des Aluminiums werden in concentrirter Salzsäure gelöst, nochmals mit Ammoniak gefällt und abfiltrirt; darauf löst man die Hydroxyde in Schwefelsäure, reducirt das Eisenoxydsulfat mittelst Zink zu Eisenoxydulsulfat und titrirt letzteres mit Kaliumpermanganat. Aus der Differenz zwischen der Summe der beiden Oxyde und der sich durch Titration ergebenden Menge Eisenoxyd berechnet sich der Gehalt an $Al_2(OH)_6$. Den Wassergehalt berechnet man entweder aus der Differenz oder bestimmt ihn in der Weise, dass man eine gewogene Menge des gepulverten Salzes in einem geräumigen Porcellantiegel mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds mengt, eine Zeit lang mässig stark glüht und aus dem Gewichtsverlust des wieder gewogenen Tiegels den Wassergehalt berechnet. Durch das Hinzumischen von Bleioxyd wird die Schwefelsäure, welche der Alaun beim Erhitzen abgeben würde, zurückgehalten.

Beim Ammoniakalaun begnügt man sich meistens mit der Bestimmung des Aluminiums; das Ammoniak kann mit dem Knoop'schen Azotometer oder durch Austreiben mit Alkalihydroxyd und Auffangen in Normalsäure bestimmt werden.

Aluminiumsulfat (*concentrirter Alaun*) kommt, seitdem es möglich geworden ist, dasselbe von geeigneter Beschaffenheit, d. h. frei von Eisen und freier Säure herzustellen, in Form von krystallinischen Tafeln oder Brocken in den Handel und hat bei vielen Verwendungen, bei welchen ausschliesslich der Thonerdegehalt von Werth ist, die Anwendung des Alauns beseitigt.

Als *Rohstoff* dient jetzt vorzugsweise das aus Kryolith oder aus Bauxit gewonnene Thonerdehydroxyd $[Al_2(OH)_6]$, welches frei von Eisenhydroxyd ist, da es aus einer alkalischen Lösung — Natriumaluminat — abgeschieden wird. Eine Untersuchung dieses Materials findet statt bezüglich seines Wassergehaltes (Trocknen einer Probe bei 100 bis 105°) und der Menge gelöster Natriumsalze (Na_2CO_3, Na_2SO_4). Die zum Auflösen des Thonerdehydrats nothwendige Schwefelsäure wird als Pfannensäure von 60° Bé. verwendet; ihre Untersuchung (auch auf die Anwesenheit von Arsen) siehe im Capitel „Chemische. Grossindustrie".

Das *Erzeugniss*, Aluminiumsulfat, ist auf Eisen, Natriumsulfat (welches jedoch für die meisten Verwendungen nicht nachtheilig

ist), Wasser und freie Säure, geringere Sorten sind auch auf Arsen zu prüfen. Eisen wird nach Zusatz von Salpetersäure mit Kaliumsulfocyanid oder Kaliumferrocyanid, Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines grösseren Durchschnittsmusters oder mittelst des Marsh'schen Apparates nachgewiesen. Der Wassergehalt wird, wie bei „Alaun" angegeben ist, bestimmt. Zur Ermittelung des Natriumsulfatgehaltes kann man die Thonerde (nebst Spuren von Eisen) mit Ammoniak fällen, das Filtrat verdampfen und den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze im Platintiegel glühen.

Für den Nachweis freier Schwefelsäure sind mehrere Methoden vorgeschlagen: Giesecke empfiehlt Blauholztinctur (s. „Alaun"); Stein Ultramarinpapier (wobei jedoch wohl zu beachten ist, dass die verschiedenen Ultramarinsorten verschieden widerstandsfähig gegen Säuren sind); O. Miller schlägt, gleichzeitig für die quantitative Bestimmung der freien Säure, vor, das Aluminiumsulfat längere Zeit mit kaltem Alkohol auszuziehen, den Auszug auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen und mit Normalalkali unter Zusatz von Methylorange als Indicator zu titriren. Nach Hager [1]) soll man zwei Tropfen Gurjunbalsam im Reagircylinder mit 3 ccm Essigsäure erwärmen, 0,25 g des zerriebenen Aluminiumsulfats unter Umschwenken hinzufügen und die Mischung, falls sie erkaltet war, nochmals gelinde erwärmen. Bei Abwesenheit von freier Schwefelsäure entsteht eine gelbliche oder gelblichweisse Mischung, welche auch im Verlauf mehrerer Stunden keine blaue Färbung annimmt. Das Vorhandensein freier Schwefelsäure in Spuren verräth sich durch eine nach etwa 10 Minuten eintretende hellblaue Färbung; bei beträchtlicheren Mengen Schwefelsäure wird die Farbe dunkelblau.

Fleck [2]) hat drei Proben Aluminiumsulfat folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

Natriumsulfat	0,77	bis 4,3	Proc.
Freie Schwefelsäure [3]) . . .	0	„ 0,73	„
Wasser	47	„ 47,5	„

Aluminiumchlorid. Dieses in der Farbenfabrikation als Condensationsmittel zur Anwendung gelangende Salz, welches durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Aluminiumhydroxyd und Kohle hergestellt wird und eine weisse, harte, körnige Masse darstellt, unterliegt in den wenigsten Fällen einer Untersuchung. Eine solche hat einen praktischen Werth nur in dem Falle, wenn man im Kleinen einen Condensationsversuch nach der Friedel und Crafts'schen Methode ausführt und die Menge des Condensationsproductes mit dem aus einem

[1]) Pharm. Centralh. 27, 440.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 119, 243.

[3]) Man spricht von freier Schwefelsäure, während doch bei dem Vorhandensein von Na_2SO_4 $NaHSO_4$ zugegen ist.

gleichen Versuche mit einem erprobten und als brauchbar anerkannten Aluminiumchlorid erhaltenen vergleicht.

Ueber den Gehalt des wasserhaltigen Chloraluminiums, welches meistens als Flüssigkeit in den Handel kommt und in der Färberei und Druckerei vielfach verwendet wird, an Al_2Cl_6 giebt eine Spindelung mit dem Beaumé'schen Aräometer und die nachstehende Gerlach'sche Tabelle hinreichenden Aufschluss. Prüfung auf Eisen ist gewöhnlich nicht zu unterlassen.

Vol.-Gew.	Procent Al_2Cl_6	Vol.-Gew.	Procent Al_2Cl_6
1,036	5	1,197	25
1,073	10	1,242	30
1,112	15	1,290	35
1,154	20	1,341	40

Aluminiumacetat. Mehrere unter der Bezeichnung „essigsaure Thonerde" in den Handel gebrachte Flüssigkeiten dienen in ausgedehntem Maasse als Beizen in der Baumwolldruckerei und -färberei. Ihre Untersuchung beschränkt sich auf die Controle des specifischen Gewichts, sowie auf die qualitative Prüfung auf Eisenverbindungen, welche selten vollständig fehlen und den Werth der Waare bedingen. Vermuthet man den Zusatz von anderen billigeren Salzen, so kann allein eine gewichtsanalytische Bestimmung des Alumniumoxydgehaltes Aufschluss über die Güte geben.

Aluminiumnitrat kommt gewöhnlich als 18° Bé. schwere Lösung in den Handel, deren Untersuchung in derselben Weise ausgeführt wird, wie die des Acetats.

Aluminiumrhodanid *(Rhodanaluminium)* findet seines hohen Preises wegen als Beize nur für feinere Farben und empfindliche Nüancen Verwendung. Es kann in Folge seiner Gewinnung aus Aluminiumsulfat und Baryum- oder Calciumrhodanid verunreinigende Beimengungen von diesen Rhodaniden oder von Aluminium- oder Calciumsulfat enthalten, welche bei der Untersuchung berücksichtigt werden müssen; ebenso ist die Feststellung des specifischen Gewichts nöthig, da sich mehrere Sorten der Waare von sehr verschiedener Schwere im Handel finden.

Aluminiumhydroxyd *(Thonerdehydrat)* kommt als weisse Paste mit einem Trockengehalt von 25 Proc. in den Handel und kann,

wenn es nicht vollständig ausgewaschen worden ist, Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Spuren von Eisenhydroxyd enthalten. Gutes Thonerdehydat soll sich vollständig in Essigsäure lösen. Ein selbst in Mineralsäuren unlöslicher Rückstand deutet auf einen Zusatz von Kaolin (Aluminiumsilicat) oder von Blanc fixe.

3) Chromsalze.

Rohstoff. Chromeisenstein. Sämmtliche Chromsalze werden aus dem Chromeisenstein dargestellt, einem Minerale, dessen wesentliche Bestandtheile Chrom- und Eisenoxyd sind, welchen sich Kieselsäure, Thonerde und Magnesia als nie fehlende Begleiter anschliessen. Der Werth des Chromeisensteins wird durch seinen Chromgehalt bedingt; die Feststellung desselben ist aber in Folge der Widerstandsfähigkeit, welche das Mineral gegen alle Reagentien auf trockenem wie auf nassem Wege zeigt, eine ziemlich umständliche. Unter den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Aufschliessungsmethoden sind kaum zwei, welche eine schnelle und doch für die Technik hinreichend sichere Bestimmung des Chroms ermöglichen. Wir wollen im Nachstehenden zwei Methoden ausführlich mittheilen, welche die gebräuchlichsten sind und eine genaue Ermittelung des Chroms sowohl wie der übrigen Bestandtheile des Chromeisensteins gestatten; während wir uns beschränken müssen, hinsichtlich mehrerer anderer Methoden auf die Originalabhandlungen zu verweisen.

1) Methode von Genth. Eine gewogene Menge des zu einem unfühlbaren Pulver verriebenen Erzes[1]) wird mit 12 Thln. Monokaliumsulfat ($KHSO_4$) in einem geräumigen Platintiegel bei einer die Schmelzhitze des Kaliumsalzes kaum übersteigenden Temperatur während etwa 15 Minuten geschmolzen und darauf 15 bis 20 Minuten bis zum Glühen des Tiegelbodens erhitzt. Die Schmelze des auf diese Weise aufgeschlossenen Minerals kann wegen der Bildung von in Säuren schwer löslichem Kaliumchromsulfat nicht sofort mit Wasser ausgelaugt werden, sondern wird durch weiteres Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat oxydirt. Man fügt zunächst 6 Thle. Natriumcarbonat hinzu, erhält etwa eine Stunde lang in gelinder Rothgluth, setzt darauf 6 Thle. Kaliumnitrat hinzu und erhitzt noch 15 Minuten lang zum Hellrothglühen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser; es lösen sich Kaliumchromat nebst geringen Mengen Kieselsäure und Thonerde, während Eisenoxyd, Manganoxydoxydul, Magnesia ungelöst zurückbleiben. Kleine Mengen von in Lösung gegangenem Kaliumferrat und -Manganat werden durch Erhitzen mit wenig Alkohol zersetzt.

[1]) Schlämmen des Pulvers ist unzulässig, weil dabei Entmischung erfolgt.

Die unlöslichen Oxyde werden filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und, wenn es sich um eine vollständige Analyse des Chromeisensteins handelt, nach den gewöhnlichen analytischen Methoden getrennt und bestimmt. In die, sämmtliches Chrom enthaltende Lösung leitet man Kohlendioxyd, wodurch die Thonerde fast vollständig ausgefällt wird; man filtrirt dieselbe ab und dampft das Filtrat nach Hinzufügung von Salmiak auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ein. Beim Behandeln der trockenen Masse mit Wasser bleibt Kieselsäure zurück, während Kaliumchromat in Lösung geht. Sollte sich beim Abdampfen derselben etwas Chromchromat ausgeschieden haben, so löst man dasselbe in Salzsäure und fügt die Lösung der des Chromats hinzu. Man reducirt alsdann die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid, setzt Ammoniumhydroxyd hinzu, erhitzt längere Zeit, am besten in einem Platingefäss, bis die Lösung, welche anfangs röthlich erscheint; vollständig entfärbt ist, filtrirt das Chromhydroxyd ab, wäscht mit kochendem Wasser aus und wägt das Chromoxyd, nachdem dasselbe durch anfangs gelindes, später stärkeres Glühen im Platintiegel von seinem Wassergehalt befreit worden ist. Die Abscheidung des Chromhydroxyds durch Ammonhydroxyd wird befördert, wenn man demselben eine kleine Menge Ammonhydrosulfid zufügt.

2) Methode von A. Mitscherlich[1]). Man erhitzt das feine Pulver mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser[2]) in einem zugeschmolzenen Rohr von böhmischem Glas mehrere Stunden auf etwa 250°. Der Chromeisenstein löst sich bis auf Spuren von Kieselsäure zu einer intensiv grün gefärbten Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, übersättigt mit Kaliumhydroxyd und leitet in der Kälte Chlor ein (oder setzt Brom hinzu), wodurch das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird. Man erwärmt, bis das überschüssige Chlor verjagt ist, filtrirt von dem ausgeschiedenen thonerdehaltigen Eisen- und Manganhydroxyd ab, wäscht letzteres mit heissem Wasser aus und digerirt die alkalische, das Chrom als Chromsäure enthaltende Lösung längere Zeit zur Fällung der Thonerde mit Ammoncarbonat oder -chlorid. Das Filtrat kocht man in einer Platinschale noch einige Zeit, wodurch sich noch eine kleine Menge Thonerde resp. Kieselsäure abscheidet, welche abfiltrirt wird. Die Lösung des Kaliumchromats wird wie in 1) behandelt.

3) Für die Technik, wo es sich in vielen Fällen nur um eine verhältnissmässig schnelle Bestimmung des Chromgehaltes handelt, sind zwei Methoden verwendbar, welche gestatten, die Chromsäure nach dem Auslaugen der Schmelze durch Titration zu bestimmen. Es sind dies die Verfahren von Kayser[3]) (heftiges Glühen der Probe mit einem

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift 1, 54.

[2]) Nach F. C. Phillips, Fresenius' Zeitschrift 12, 189, soll die zur Aufschliessung zu verwendende Schwefelsäure ein specif. Gew. von 1,34 haben.

[3]) R. Kayser, Fresenius' Zeitschrift für anal. Chem. 15, 187.

Gemisch von 2 Thln. Natriumcarbonat und 3 Thln. Calciumoxyd) und von Schwarz[1]) (Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat). Ob letztere Methode jedoch vor der älteren von J. Blodget Britton, welche ein Gemisch von Kaliumchlorat und Natronkalk in Anwendung bringt, Vorzüge besitzt, ist bislang nicht festgestellt. Die Titration der Chromsäure geschieht durch Einfliessenlassen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung in eine saure Lösung von Normal-Ferroammonsulfat (nicht umgekehrt, wegen der Bildung von Chromchromat) und durch Rücktitriren mit Chamäleon (s. folg. S.).

Aus der umfangreichen Literatur über die Analyse von Chromeisensteinen mögen noch folgende Arbeiten namhaft gemacht werden: Souchay, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **4**, 63; Blodget Britton, ibid. **9**, S. 487; W. Dittmar, ibid. **18**, 126; Clouet, Compt. rend. **67**, 762; Péligot, ibid. **67**, 871; Christomanos, Ber. der deutsch. chem. Ges. **10**, 343; s. Kern, ibid. **10**, 413.

Erzeugniss. Kalium- bezw. **Natriumchromate.** Unter den chromsauren Salzen findet die weitaus grösste Verwendung das Kaliumbichromat; in neuester Zeit wird auch die Anwendung des Natriumbichromats eine immer ausgedehntere, weil es dem Kaliumsalz gegenüber den Vorzug der leichten Löslichkeit in Wasser und ferner den der Billigkeit hat.

Das in den Handel gebrachte Kaliumbichromat ist in der Regel von grosser Reinheit (98 bis 99 Proc.); es enthält fast immer eine geringe Menge Kaliumsulfat ($^1/_2$ bis 1 Proc.) und einen unbeträchtlichen in Wasser nicht löslichen Rückstand ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc.); bei der Handelswaare wird ein Gehalt von $67^1/_2$ bis 68 Proc. Chromsäure (CrO_3) garantirt. — Das im Grossbetriebe gewonnene Natriumbichromat zeigt die Reinheit des Kaliumsalzes nicht; der Gehalt an Natriumsulfat ist beträchtlicher, der kohlige, nicht wasserlösliche Rückstand zuweilen bedeutender; auch ist die anhaftende Feuchtigkeit oft nicht unbeträchtlich. Das Salz wird entweder in fein krystallisirter Form ($Na_2Cr_2O_7, 2H_2O$) oder in wasserfreiem Zustande in Form unregelmässiger Brocken, mit einem garantirten Chromsäuregehalt von 73 bis 74 Proc. dargestellt. — Die neutralen (gelben) Salze, Kalium- und Natriumchromat, finden nur eine beschränkte Anwendung in der Technik; bei ihrer Untersuchung ist besonders auf die Sulfate und die Carbonate von Kalium bezw. Natrium Rücksicht zu nehmen.

Da für die Verwendung dieser Salze allein der Gehalt an Chromsäure von Wichtigkeit ist, so wird sich, falls nicht das Aussehen der Waare bei den Bichromaten hinreichende Garantie für die Güte bietet, die quantitative Untersuchung auf die Feststellung der Chromsäuremenge beschränken. Letztere kann schnell und mit grosser Genauigkeit

[1]) Schwarz, Berg- und hüttenmännische Zeitung, 1884, S. 11.

nach zwei maassanalytischen Methoden ausgeführt werden; für beide löst man eine grössere Probe, welche natürlich ein Durchschnittsmuster der ganzen Partie darstellen muss, zu 1 Liter und verwendet (eventuell nach noch weiterer Verdünnung) einen Theil derselben zur Analyse.

1) Methode mittelst Chamäleon. Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Salzes setzt man eine überschüssige, bekannte Menge von Mohr'schem Salz — Eisenammonsulfat — oder von reinem Eisen; letzteres wird im Kohlendioxydstrome aufgelöst. Das in beiden Fällen vorhandene Ferrosulfat wird durch die Chromsäure zu Ferrisulfat oxydirt, während diese selbst zu Chromosulfat reducirt wird ($6\,FeSO_4 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2\,3\,SO_4 + Cr_2\,3\,SO_4 + 6\,H_2O$). Man verdünnt die Lösung stark mit ausgekochtem Wasser und bestimmt mit Chamäleon diejenige Menge Ferrosulfat, welche durch die Chromsäure nicht oxydirt worden ist.

2) Jodprobe. 0,1 bis 0,2 *g* des Salzes oder einen entsprechenden Theil der Lösung erhitzt man in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure längere Zeit zum Kochen und leitet das sich entwickelnde Chlor ($2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 6\,Cl$) in eine Vorlage, welche eine Lösung von Kaliumjodid (auf je 0,1 *g* Salz ca. 2 *g*) enthält. Die dem Chlor entsprechende, frei gewordene Jodmenge wird hierauf durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit und Zurücktitriren mit Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Zur Entwickelung des Chlors wendet man denselben Apparat an, welcher zur Untersuchung des Braunsteins nach dieser Methode dient (s. d.).

3) Vollständige Analyse. Für den Fall, dass eine vollständige quantitative Analyse des Chromats gewünscht werden sollte, geschieht die Ausführung derselben in folgender Weise: Man löst eine gewogene Menge in Wasser, reducirt die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid, fällt letzteres kochend heiss durch Ammonhydroxyd (unter Zusatz von etwas Ammonsulfid), filtrirt das Chromhydroxyd ab, wäscht mit heissem Wasser aus und verwandelt es nach dem Trocknen und Glühen in Chromoxyd. Das Filtrat dampft man in einer Platinschale, zuletzt in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze bis zum schwachen Rothglühen. Das hinterbleibende Kaliumchlorid wird als solches gewogen. Enthält das Chromat Schwefelsäure, so muss das Kalium als Sulfat gewogen werden. Man befeuchtet die trockene Masse im Platintiegel nach Entfernung der Ammonsalze mit Schwefelsäure, erhitzt bis Schwefelsäuredämpfe nicht mehr entweichen und glüht. Die letzten Spuren der Schwefelsäure werden dadurch entfernt, dass man nach dem Erkalten des Tiegels eine kleine Menge Ammoncarbonat in denselben bringt und wiederum zum Glühen erhitzt. Der Zusatz dieses Salzes ist so oft zu wiederholen bis zwei Wägungen dasselbe Gewicht ergeben.

Zur Bestimmung der Schwefelsäuremenge löst man eine besondere Menge des Salzes in Wasser, fällt durch Baryumchlorid Baryum-

sulfat und -chromat gemeinschaftlich und reducirt alsdann durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol. Das Baryumchromat geht hierbei unter Reduction der Chromsäure zu Chromchlorid in Lösung. Das zurückbleibende Baryumsulfat muss mehrmals mit Salzsäure ausgekocht und gut gewaschen werden. Eine Reduction der Chromsäure vor der Fällung mit Baryumchlorid ist nicht zulässig, weil sich ein Theil der Schwefelsäure in Form von Aethylschwefelsäure der Abscheidung mit Baryumchlorid entzieht.

Kalium-Chromsulfat *(Chromalaun)* findet in der Woll- und Baumwollfärberei Verwendung und wird bei der Alizarindarstellung als Nebenproduct gewonnen. Ueber die Güte der Handelswaare giebt das Aussehen derselben und die Krystallform hinreichenden Aufschluss. Oft ist jedoch der Kaliumsulfatgehalt ein nicht unbeträchtlicher und kann die quantitative Ermittelung des Wasser-, des Chrom- und des Schwefelsäure-Gehaltes erforderlich machen. Für die Bestimmung derselben ist auch die Technik auf die üblichen Methoden der quantitativen Analyse angewiesen.

Chromacetat *(essigsaures Chrom).* Aehnlich dem Aluminiumacetat sind auch hier mehrere verschieden zusammengesetzte Verbindungen als Beizen in der Kattundruckerei im Gebrauch, welche entweder von den Consumenten selbst dargestellt werden oder als Lösungen von 10 bis 16° Bé. in den Handel kommen.

Behufs ihrer Werthbestimmung genügt in der Regel eine Spindelung mit dem Aräometer; selten ist die Bestimmung der Essigsäure (siehe „Bleizucker") oder des Chroms erforderlich. Letzteres kann in der Weise bestimmt werden, dass man das Chromhydroxyd nach dem Abdampfen mit Salpeter schmilzt, der Schmelze das gebildete Kaliumchromat entzieht, die Lösung mit Essigsäure und dann mit Bleiacetat versetzt. Das gebildete Bleichromat wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und mit Kaliumjodid und etwas Salzsäure versetzt; man fügt Stärkekleister hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit; ein Ueberschuss des letzteren wird mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung zurückgemessen.

Chromhydroxyd *(Chromoxydhydrat).* Für die Werthbestimmung dieser Verbindung genügt die Feststellung des Wassergehaltes der Paste, sowie die Prüfung auf Schwefelsäure, welche in Form von Kalium- oder Natriumsulfat in nicht zu bedeutender Menge anwesend sein soll.

4) Kupfersalze.

Kupfervitriol. Als häufigste Verunreinigung dieses Salzes findet man einen Gehalt an Eisenvitriol, selten enthält dasselbe Zink, Nickel

oder Arsen. Eine qualitative Prüfung wird sich meistens nur auf den Nachweis von Eisen erstrecken, welcher sich leicht durch Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak erbringen lässt. Anfangs gefälltes Kupferhydroxydul löst sich im überschüssigen Ammoniak, während fein vertheilte Flocken von Eisenhydroxyd sich nach längerer Zeit an den Wandungen und dem Boden des Gefässes absetzen.

Behufs quantitativer Untersuchung bestimmt man in einem Theil: 1) den Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust, welchen eine gewogene Menge lufttrockenen Salzes bei vorsichtigem längeren Erhitzen erleidet; 2) die Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid; 3) aus der Lösung eines anderen Theils des Salzes wird mit Schwefelwasserstoff Kupfersulfid gefällt und im Filtrat von diesem Eisen (nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat) nach der Acetatmethode von Zink und Nickel getrennt. Die letzteren beiden Metalle werden gemeinsam durch Natriumcarbonat aus kochender Lösung gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages als Oxyde gewogen. Ist die Menge des Nickels gering, so begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweis desselben; bei grösseren Mengen löst man die geglühten Oxyde in Salzsäure und trennt dieselben nach S. 608. Sind Zink und Nickel nicht vorhanden, so wird das Eisen durch Ammoniak abgeschieden. — Ueber die Trennung des Kupfers von den einzelnen Metallen s. auch den Artikel „Kupfer“ in dem Cap. „Metalle“.

Bei der Fabrikation des Kupfervitriols zu Freiberg (in dieser Form gelangt die ganze dort gewonnene Kupfermenge in den Handel) wird von Zeit zu Zeit der Eisengehalt bestimmt. Aus der Lösung von etwa 20 g Kupfervitriol wird das Kupfer elektrolytisch gefällt (S. 496), das Eisen als Eisentrihydroxyd in bekannter Weise niedergeschlagen und als Fe_2O_3 gewogen. In den meisten Fällen begnügt man sich mit der qualitativen Prüfung auf Eisen und für den Fall, dass der Kupfervitriol sich nicht klar in Wasser lösen sollte, auf Arsen. Die Nachweisung des letzteren gelingt am einfachsten mit Hülfe des Marsh'schen Apparates.

Kupferchlorid. Dieses fast nur in der Anilinfarbentechnik als Sauerstoff übertragendes Mittel zur Anwendung gelangende Salz, wird fast ausschliesslich auf Arsen und auf die Wasserlöslichkeit geprüft und auf seinen Kupfergehalt untersucht. Die Bestimmung des letzteren kann auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege oder in der Weise geschehen, dass man das Kupfer mittelst Zinn und Salzsäure abscheidet, dasselbe in einer gemessenen Menge Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt löst und das gebildete Eisenchlorür durch Kaliumpermanganat titrirt. Franz hat über den Gehalt von wässerigen Kupferchloridlösungen folgende Tabelle aufgestellt:

Spec. Gew. $17^1/_2{}^0$ C.	Procent $CuCl_2$	Spec. Gew. $17^1/_2{}^0$ C.	Procent $CuCl_2$
1,018	2	1,250	22
1,036	4	1,278	24
1,055	6	1,306	26
1,073	8	1,334	28
1,092	10	1,362	30
1,118	12	1,395	32
1,144	14	1,429	34
1,170	16	1,462	36
1,195	18	1,495	38
1,222	20	1,528	40

Kupfernitrat [$Cu(NO_3)_2$, $6\,H_2O$]. Das in den Handel gelangende Salz, welches ebenfalls wegen seiner oxydirenden Wirkung in der Theerfarbenindustrie verwendet wird, stellt zerfliessliche dunkelblaue Tafeln dar. Die qualitative Prüfung erstreckt sich auf Eisen und freie Salpetersäure; die quantitative Untersuchung geschieht, wie bei dem vorhergehenden Salz angeführt worden ist.

Kupferacetat kommt meistens in krystallisirter Form in den Handel und ist Verfälschungen selten ausgesetzt. Eine qualitative Prüfung wird auf Eisen vorgenommen; die Bestimmung der Kupfermenge geschieht, wie bei Kupferchlorid (s. o.) angegeben ist.

Kupfersulfid *(Schwefelkupfer)* wird in neuester Zeit von der Färbereitechnik vielfach den übrigen Kupfersalzen vorgezogen. Dasselbe kommt in Teigform in den Handel (meistens mit 50 Proc. CuS) und wird neben der Feststellung des Wassergehaltes auf den Eisen- und den Kupfergehalt untersucht.

5) Bleisalze.

Bleiacetat *(Bleizucker)* $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $3\,H_2O$. Reiner Bleizucker löst sich klar in Wasser; längere Zeit der Luft ausgesetzte Krystalle geben eine etwas trübe Lösung, welche jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure klar wird. Fällt man behufs qualitativer Untersuchung aus der Lösung das Blei mittelst Schwefelwasserstoff, so darf das Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ausser

dem reinen weissen Bleiacetat (98 bis 99½ Proc.) kommen namentlich von Schottland zuweilen geringere Bleizuckersorten (holzessigsaures Blei) in den Handel, deren gelbe oder braune Farbe durch die zur Darstellung benutzte Essigsäure (Holzessig) bedingt ist. Zur Untersuchung derselben empfiehlt Fresenius[1]) folgende Methode: Man löst 5 g des Salzes in einem ¼-Literkolben, fügt aus einer Bürette etwas mehr Schwefelsäure von bekanntem Gehalt hinzu als zur Ausfällung des Bleies nothwendig ist, füllt den Messkolben bis zur Marke mit Wasser auf und lässt mittelst einer Pipette noch so viel Wasser hinzufliessen wie dem Volumen des ausgeschiedenen Bleisulfats entspricht. (Man berechnet dasselbe aus dem Gehalt des neutralen Bleiacetats an Blei und dem Volumgewicht des Bleisulfats, was ohne Bedenken geschehen kann, da das Volumen nur ein geringes und nur geringen Schwankungen ausgesetzt ist.) Es befindet sich jetzt in dem bekannten Volumen der Flüssigkeit die Gesammtmenge der Essigsäure neben einer kleinen Menge Schwefelsäure. Bestimmt man letztere in einem Theil des Filtrats mittelst Baryumchlorid, subtrahirt die auf das ganze Volumen berechnete Menge von der Gesammtmenge der hinzugefügten Säure, so ergiebt sich daraus die zur Ausfällung erforderliche Menge Schwefelsäure und somit auch der Bleigehalt. In einem anderen Theil der Flüssigkeit bestimmt man durch Titration mit Normalalkali die Gesammtsäuremenge (Essigsäure und Schwefelsäure) und erhält, nachdem man die Menge Alkali, welche zur Neutralisation der Schwefelsäure erforderlich ist, in Abzug gebracht hat, den Gehalt an Essigsäure.

Bleisulfat. Dieses Salz, welches ein Abfallproduct der Kattundruckereien ist, wird als Oelfarbe und von Farbfabriken zur Herstellung von Bleichromaten (Chromgelben) verwendet. Es kommt meistens in Teigform (80 bis 85 Proc. Trockengehalt) in den Handel und ist in diesem Falle stets mit einer Lösung von Aluminiumacetat durchtränkt. Die hinreichend genaue Bestimmung des Bleisulfatgehaltes geschieht durch Auswaschen einer grösseren Probe anfangs mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit warmem Wasser, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Eine qualitative Prüfung auf Blanc fixe, Calciumsulfat und Kaolin (Thon, Aluminiumsilicat), welche in betrügerischer Absicht dem Sulfat beigemischt sein können, ist stets vorzunehmen.

Bleinitrat. *(Bleisalpeter.)* Dieses dem Bleizucker gegenüber weniger häufig zur Verwendung gelangende Salz ist vermöge seiner Schwerlöslichkeit seltener Beimengungen und Verunreinigungen ausgesetzt. Vollständige Löslichkeit in Wasser, bei feuchter Waare eine Wasser- und nöthigenfalls eine Bleibestimmung reichen zur Werthbestimmung aus. Sollte in einem Ausnahmefalle die Bestimmung des Salpeter-

[1]) Zeitschrift f. anal. Chem. XVIII, S. 30.

säuregehaltes nothwendig sein, so kann dieselbe nach Fresenius[1]) in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 g des Salzes und 10 ccm Wasser (oder 10 ccm, wenn 100 g Salz zu 1 Liter gelöst worden sind) mit 5 ccm Schwefelsäure aus einem kleinen Kolben destillirt, die Temperatur zuletzt auf 160 bis 170° steigert, die übergehende Salpetersäure in Normalalkali auffängt und den Ueberschuss an letzterem mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt.

6) Silbersalze.

Silbernitrat *(Höllenstein.)* Das reine Salz muss (vor Staub geschützt) eine rein weisse Farbe besitzen und mit Wasser eine klare Auflösung geben; ebenso muss nach dem Uebersättigen der letzteren mit Ammoniak eine ungetrübte, vollständig farblose Lösung erhalten werden. Behufs einer qualitativen Prüfung auf Verunreinigungen wird in der Weise verfahren, wie sich unter Silber (S. 554 ff.) angegeben findet. Von einem Gehalt an Kalium- oder Natriumnitrat soll man sich auf einfache Weise überzeugen können, wenn man einen Streifen Filtrirpapier mit der Salzlösung tränkt, denselben trocknet und verglimmt; die alkalische Reaction der mit Wasser befeuchteten Asche würde durch die Anwesenheit einer der genannten Salze bedingt sein. Die quantitative Bestimmung des Silbergehaltes geschieht durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure, Abfiltriren und Wägen des gefällten Chlorids oder durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung (s. S. 558 ff.).

7) Goldsalze.

Goldchlorid, Natrium- und Ammongoldchlorid. Man bestimmt den Goldgehalt des Goldchlorids sowie des Ammoniumdoppelsalzes, falls keine weiteren Metalle zugegen sind, in der Weise, dass man dieselben in einem gewogenen Porcellantiegel (nicht Platintiegel) längere Zeit vorsichtig, anfangs schwach bis zur Austreibung des Wassers bezw. Ammonchlorids, später stärker glüht; es hinterbleibt reines Gold. — Natriumgoldchlorid wird unter Zusatz von etwas Oxalsäure geglüht, wodurch metallisches Gold und Natriumchlorid entsteht; ersteres kann nach dem Auswaschen des Kochsalzes getrocknet und gewogen werden. — Bei Anwesenheit anderer Metalle löst man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und schlägt mittelst einer Lösung von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure metallisches Gold nieder. Im Filtrat ist die Bestimmung der übrigen Metalle auszuführen.

[1]) Quantitative Analyse, Aufl. VI, S. 517.

Goldhaltige Lösungen. Man verdampft eine abgewogene oder abgemessene Menge der Flüssigkeit zur Trockne, glüht die trockene Masse mit Soda oder Kaliumcarbonat, entfernt die löslichen Salze durch Auswaschen mit heissem Wasser, löst das hinterbleibende Gold in Königswasser und fällt es aus dieser Lösung nach dem Verdampfen der Säure durch Eisenvitriol (s. Art. „Gold").

8) Zinksalze.

Zinkvitriol ($ZnSO_4$, $7H_2O$). Der käufliche Zinkvitriol enthält häufig Kupfer-, Eisen- und Manganvitriol, während Verunreinigungen mit anderen Salzen (Magnesium- und Calciumsulfat) selten und für die technische Verwendbarkeit ohne Nachtheil sind. Reiner Zinkvitriol darf beim Uebersättigen seiner Lösung mit Natriumhydroxyd oder Ammoniak auch nach längerer Zeit keinen Eisen- oder Manganniederschlag absetzen, mit Blutlaugensalz keine Blaufärbung zeigen (Eisen), nach Zusatz von Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag (Blei, Kupfer, Cadmium) geben; nach Ausfällung des Zinks mit Ammonsulfid darf das Filtrat Reaction auf Calcium oder Magnesium nicht erkennen lassen.

Zur quantitativen Untersuchung ermittelt man den Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust, welchen eine gewogene Menge des Salzes bei gelindem Glühen erleidet; den Schwefelsäuregehalt erfährt man durch Fällung mit Baryumchlorid; etwa vorhandenes Kupfer entfernt man aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff und trennt in dem Filtrat nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs und nach Ueberführung des Eisenchlorürs in die Oxydverbindung Eisen und Zink nach der Acetatmethode oder mittelst Ammoniak. Der durch letzteres entstehende Niederschlag muss, da derselbe etwas Zink enthält, in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt werden. Ueber die elektrolytische Bestimmung des Zinks s. S. 591.

Zinkchlorid *(Chlorzink)* ($ZnCl_2$). Die Prüfung dieses Salzes, welches namentlich zum Imprägniren von Hölzern, als Aetz- und Beizmittel und neuerdings in geschmolzenem Zustande als wasseranziehendes Mittel bei der Darstellung von Theerfarben Verwendung findet, hat sich bei der in Form unregelmässiger, zusammengeschmolzener Stücke in den Handel kommenden Sorte auf seine Wasserlöslichkeit (Abwesenheit von Zinkoxychlorid), bei der flüssigen Sorte auf seinen Gehalt an freier Säure zu erstrecken. Den Nachweis der letzteren erbringt man durch mit (nicht alaunbeständigem) Ultramarin gefärbtes Papier, welches bei Anwesenheit freier Säure entfärbt wird. Eine Verunreinigung mit Eisen- und anderen Verbindungen kommt für die Verwendung des Zinkchlorids

nicht in Betracht. Für die Gehaltsbestimmung der in flüssigem Zustande handelsüblichen Waare genügt die Feststellung des Concentrationsgrades mittelst Aräometer; aus einer von Krämer aufgestellten Tabelle ist sodann der Zinkchloridgehalt zu ersehen:

Spec. Gew. 19,5° C.	Procent $ZnCl_2$	Spec. Gew. 19,5° C.	Procent $ZnCl_2$
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

Zinkacetat $[Zn(C_2H_3O_2)_2, 2H_2O]$. Dieses in der Technik seltener als die beiden vorigen zur Anwendung gelangende Salz (Conserviren des Holzes, als Beize in der Färberei) wird zu seiner Werthbestimmung hinsichtlich der Verunreinigungen in gleicher Weise untersucht, wie bei Zinkvitriol (s. v. S.) angegeben ist.

Zinkstaub. Die Analyse desselben s. S. 594 ff.

9) Mangansalze.

Mangansulfat, Manganchlorid und **Manganacetat** finden in der Technik eine nur geringe Anwendung. In neuerer Zeit werden sie in der Färberei zur Erzeugung von Modefarben gebraucht. Für diese Zwecke ist ein Gehalt an Eisenverbindungen nachtheilig, auf welche sich daher die Untersuchung in erster Linie zu erstrecken hat; ein namentlich im Mangansulfat fast nie fehlender Calciumsulfatgehalt steht der Verwendung nicht entgegen. Eine genauere Analyse wird nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt, bezüglich derer wir auf specielle analytische Werke verweisen müssen.

10) Zinnsalze.

Zinnchlorür *(Zinnsalz, Einfach-Chlorzinn).* In der Technik (namentlich als Beize in der Färberei) wird fast ausschliesslich das wasserhaltige, in farblosen Nadeln krystallisirende Zinnsalz ($SnCl_2, 2H_2O$) verwendet. Nur das frisch dargestellte Salz ist in Wasser klar löslich; längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesenes verwandelt sich theilweise in Oxychlorid und scheidet beim Lösen in Wasser Zinnhydroxyd ab. Als

Verunreinigungen kommen vor: Verbindungen des Kupfers, des Bleies, des Zinks, als absichtliche Beimengungen zuweilen Magnesiumsulfat. Blei, Zink und Kupfer bleiben als Schwefelmetalle ungelöst, wenn man eine klare Lösung des Zinnsalzes mit überschüssigem Ammonsulfid versetzt, von welchem Zinnsulfür vollkommen aufgenommen wird. Zum Nachweise von Magnesiumsulfat ist es nöthig Zinn, Blei, Zink nebst Spuren der übrigen Metalle zuvörderst mit Schwefelwasserstoff und Ammonsulfid zu entfernen und darauf mit Natriumphosphat zu prüfen.

Merz[1]) empfiehlt folgende Prüfung: Man rührt 2 g Zinnsalz in die fünffache Menge absoluten Alkohols ein. Reines Zinnsalz löst sich vollständig; Sulfate von Zink und Magnesium bleiben als krystallinische Trümmer zurück, während ein pulveriger und flockiger Niederschlag entsteht, wenn Oxydverbindungen des Zinns zugegen sind.

Für die Beurtheilung des Werthes des Zinnsalzes kommt in den meisten Fällen lediglich der Reductionswerth, d. i. der Gehalt an Zinnchlorür ($SnCl_2$), in Betracht, dessen quantitative Bestimmung am einfachsten auf maassanalytischem Wege mittelst Jodlösung (S. 611) ausgeführt wird. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesammtzinngehaltes vollführt man durch Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Lösen des Sulfids in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes und Wägen des Zinndioxyds. (Näheres siehe in dem Abschnitt „Metalle“ unter „Zinn“.)

Die nachstehende, von Gerlach aufgestellte Tabelle gestattet aus dem specifischen Gewichte einer Zinnsalzlösung den Gehalt an $SnCl_2, 2H_2O$ mit ausreichender Genauigkeit zu ersehen.

Spec. Gew. 15^0	Procent $SnCl_2, 2H_2O$	Spec. Gew. 15^0	Procent $SnCl_2, 2H_2O$
1,013	2	1,330	40
1,026	4	1,325	42
1,040	6	1,374	44
1,054	8	1,397	46
1,068	10	1,421	48
1,083	12	1,445	50
1,097	14	1,471	52
1,113	16	1,497	54
1,128	18	1,525	56
1,144	20	1,554	58
1,161	22	1,582	60
1,177	24	1,613	62
1,194	26	1,644	64
1,212	28	1,677	66
1,230	30	1,711	68
1,249	32	1,745	70
1,268	34	1,783	72
1,288	36	1,821	74
1,309	38	1,840	75

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie, 1876, S. 487.

Zinnchlorid *(Doppel-Chlorzinn)* ($SnCl_4$). Dasselbe kommt in grosskrystallinischer Form (mit wechselnden, bis 30 Proc. steigenden Mengen Kochsalz), als zerfliessliche Salzmasse oder häufiger in flüssigem, meistens stark salpetersäurehaltigen Zustande (60° Bé.) in den Handel. Ausserdem sind aber noch eine ganze Reihe anderer Zinnpräparate (Zinncompositionen) für die verschiedenen Zwecke der Färberei handelsüblich, welche fast alle kleine Mengen von Eisen enthalten, dann aber zuweilen mehr oder minder mit Zinkchlorid, Zinnchlorür, Kochsalz u. s. f. versetzt sein können. Der qualitative Nachweis von Salpetersäure geschieht durch Hinzufügen eines Eisenvitriolkrystalles, welcher die ihn umgebende Flüssigkeit roth färbt; bei Anwesenheit von Zinnchlorür erhält man mit Quecksilberchlorid einen weissen oder grauen Niederschlag. Die quantitative Bestimmung des Zinngehaltes kann auf gewichtsanalytischem Wege geschehen, wie unter Zinnchlorür angegeben worden ist, oder titrimetrisch in folgender Weise: Man bringt in eine gewogene Menge Zinnchlorid einige Stücke reines Zink, wodurch das Chlorid zu Chlorür und dieses zu metallischem Zinn reducirt wird, welches sich auf dem ungelöst bleibenden Zink niederschlägt. Das schwammförmig ausgeschiedene Zinn nebst dem ungelöst gebliebenen Zink wird mit Wasser gewaschen und zweckmässig im Kohlendioxydstrome mit heisser Salzsäure behandelt. Dabei löst sich Zink zu $ZnCl_2$ und Zinn zu $SnCl_2$; letzteres bestimmt man nach der Jodmethode. In ähnlicher Weise werden in einer Composition Zinnchlorür und Zinnchlorid bestimmt. Man ermittelt zuerst maassanalytisch die Menge Zinn, welche als Zinnchlorür in Lösung ist; reducirt dann einen anderen Theil mit Zink, löst das ausgeschiedene Zinn in Salzsäure und titrirt wieder. Die Differenz zwischen dem zuletzt und dem zuerst gefundenen Zinn zeigt die Menge an, welche als Zinnchlorid in Lösung war.

Für die Untersuchung der flüssigen Handelswaare genügt bei reeller Bezugsquelle in den meisten Fällen eine Bestimmung des specifischen Gewichts, aus welchem dann an der Hand der von Gerlach ausgearbeiteten Tabellen (deren eine wir auf S. 672 abgekürzt wiedergeben) die Stärke ersehen werden kann.

Ammoniumzinnchlorid *(Pinksalz)* $SnCl_4$, $2NH_4Cl$. Man bedient sich dieses Salzes, wo man für Zwecke der Färberei einer völlig neutralen, nicht ätzend wirkenden Zinnlösung bedarf. Die Untersuchung und Werthbestimmung (Ermittelung des Gehaltes an $SnCl_4$) geschieht analog der Prüfung des vorhergehenden Salzes. Eine Zinnchlorid-Bestimmung ist wichtig, weil der Gehalt an Salmiak schwanken kann.

Natriumstannat *(Präparirsalz, Zinnsoda)* dient im Wollendruck als Präparationsmittel und ist qualitativ zu prüfen auf Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Arsen- und Antimonverbindungen. Wolframsäure giebt sich an der blauen Färbung zu erkennen, welche

eine mit Salzsäure übersättigte Lösung nach dem Hineinstellen eines Zinkbleches annimmt. Die quantitative Bestimmung des Zinns geschieht wie beim Zinnchlorür: Abscheidung des Zinns mittelst Zinks, Lösen desselben in Salzsäure und Titrirung der mit Seignettesalz versetzten Lösung von $SnCl_2$ mit Jodlösung.

Tabelle I.

Spec. Gew. 15° C.	Procent $SnCl_4, 5H_2O$
1,030	5
1,059	10
1,091	15
1,124	20
1,158	25
1,195	30
1,235	35
1,276	40
1,320	45
1,366	50
1,416	55
1,468	60
1,526	65
1,587	70
1,727	80
1,893	90

Tabelle II.

Grad Beaumé	100 Gewthle. enthalten $SnCl_4, 5H_2O$
5	6
10	12
15	18,5
20	24,9
25	31,4
30	37,9
35	44,5
40	51
45	58
50	64,3
55	71,1
60	77,9
65	84,6
70	91,2

VIERTE GRUPPE.

CHEMISCHE GROSSINDUSTRIE.

INHALT.

		Seite
XI.	Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk	675 — 830
XII.	Kunstdünger	831 — 870

XI.

Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk[1]).

(Rohstoffe und Erzeugnisse des Leblanc-Processes, der Salpeter-, Potasche-, Chlorkalk- und Ammoniak-Fabrikation.)

1) Englische Schwefelsäure.

Uebersicht. Allgemeines. In den Fabriken von englischer Schwefelsäure unterliegen Rohstoff und Betrieb einer regelmässigen Beaufsichtigung und Ueberwachung. Das Erzeugniss prüft man fortlaufend nur auf seinen Gehalt an H_2SO_4, weil Rohstoff und Betrieb die erforderlichen Anhaltspunkte zu seiner Beurtheilung gewähren. Von den Abfallerzeugnissen werden die Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt untersucht.

Rohstoff. Wichtig ist die Herstellung eines richtigen Durchschnittsmusters, da nur dann die chemische Untersuchung Werth hat. Es ist deshalb (s. S. 687) das im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. enthaltene Verfahren aufgenommen worden, welches dem Verein deutscher Sodafabrikanten als Norm gilt.

[1]) Wie bei der Bearbeitung dieses Capitels in Auflage I. wesentlich Lunge's Handbuch der Sodaindustrie (Braunschweig 1879 und 1880) zu Grunde gelegt worden ist, fühlt auch der Ref. der vorliegenden Auflage sich ganz besonders Herrn Prof. Lunge zu Dank verpflichtet. Nicht nur hat derselbe die ausgiebigste Benutzung des von ihm herausgegebenen „Taschenbuches für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation" in bereitwilligster Weise gestattet, sondern auch den Ref. durch Mittheilung seiner neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Analyse unterstützt, so dass auch bei der vorliegenden Neubearbeitung vorherrschend Lunge's Ansichten und Urtheile zum Ausdruck gelangt sind. Da, wo es angezeigt erschien, sind sowohl aus den Werken von Lunge, wie dem gleichfalls mehrfach benutzten von Cl. Winkler, „Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase" die bezüglichen Darlegungen zum Theil wörtlich wiedergegeben. — Die aus Lunge's Taschenbuch entnommenen Untersuchungsmethoden, welche vom Verein deutscher Sodafabrikanten als Normen angenommen sind, hat Ref. durchweg mit * bezeichnet.

Schwefel (Rohschwefel, Gasschwefel), (S. 688 ff.). Man prüft denselben auf Feuchtigkeits- und namentlich auf Aschengehalt; der letztere pflegt 2 Proc. (oft $^1/_2$ Proc.) nicht zu übersteigen. Mitunter wird auch der Schwefelgehalt im Rohschwefel und zwar durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff ermittelt.

Die Schwefelbestimmung im Gasschwefel, welcher durch Sägespäne, theerige Stoffe u. s. w. verunreinigt ist, und auch wechselnde Mengen von Kalk u. s. w. enthält, welche bei der Verbrennung einen Theil des Schwefels zurückhalten, geschieht nach der Methode Zulkowsky [1]), welche nur auf den gewinnbaren Theil des Schwefels Rücksicht nimmt.

Kiese (Pyrite) und sonstige schwefelhaltige Rohstoffe (S. 690 ff.). Diese unterliegen überall da, wo ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten beim Rösten bekannt ist, nur einer Feuchtigkeits- und Schwefelbestimmung. Zuweilen wird auch der Gehalt an Carbonaten ermittelt. Da solche stets nur in geringer Menge vorhanden sind, so bestimmt man dieselben durch Ermittelung des Gehaltes an CO_2.

Eine etwaige Kupfer-, Blei- oder Zinkbestimmung wird nur selten vorgenommen, weil die Abbrände der entsprechenden Erze aus den Schwefelsäurefabriken in der Regel ohne Weiteres den Lieferanten zurückgegeben werden. (Zur Bestimmung von Kupfer und Zink s. Lunge. Taschenbuch f. Sodafabrikation.)

Ist die Zusammensetzung der Pyrite noch unbekannt, so wird eine vollständige Analyse erforderlich, denn wenn z. B. Calciumcarbonat zugegen ist, so bindet dieses beim Rösten eine entsprechende Menge Schwefelsäure; ist Baryum- oder Calciumsulfat von vornherein vorhanden, so muss man die in diesem vorhandene Menge Schwefelsäure von der gefundenen Menge des Schwefels abrechnen. Wenn Blei oder Zink beim Aufschliessen in Lösung gegangen sind, so ist eine diesen Metallen äquivalente Menge von Schwefel in Abzug zu bringen, weil Blei- und Zinksulfat sich bei der Temperatur des Pyritofens fast nicht zersetzen. Häufig wird man auch auf Arsen, mitunter auch auf Kieselsäure prüfen müssen, weil bei hohem Gehalt an letzterer „explosive“ [2]) Eigenschaften des Pyrits zu befürchten sind und weil, falls der Pyrit Kupfer enthält, grössere Mengen von Kieselsäure den Werth der Abbrände verringern. Ein Gehalt an Silber und Gold beeinflusst den Handelswerth der Pyrite nicht. (Analysen von verschiedenen Schwefelkiessorten siehe Lunge, Sodaindustrie I, 90.)

Bezüglich der Feststellung des Werthes von sonstigen Erzen und Hüttenproducten, die zur Schwefeldioxyderzeugung in den Schwefel-

---

[1]) Dingl. Journ. **241**, 52.

[2]) Einige Sorten der spanischen Kiese verknistern unter starker Verpuffung kurze Zeit nach dem Entzünden und geben dabei so viel feines Pulver, dass die Kilns sich in Kurzem verstopfen und verschlacken.

säurefabriken verwandt werden (Zinkblende, Bleistein, Kupferstein u. s. w.), muss auf den metallurgischen Theil dieses Werkes verwiesen werden.

Zum Zwecke der Schwefelbestimmung hat Lunge am besten, sichersten und billigsten das „nasse" Aufschliessen mit Königswasser (S. 690) gefunden, obgleich Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. XIX, 53) zu dem Resultat gelangt ist, dass bei diesem Verfahren der Schwefelgehalt bis zu $1^1/_2$ Proc. zu niedrig und nicht übereinstimmend gefunden werden kann. Diese Ungenauigkeit ist nach Fresenius bedingt durch die Löslichkeit von Baryumsulfat in Eisenchloridlösung und durch den Umstand, dass das Baryumsulfat eisenhaltig fällt und daher vom Eisen schwer zu trennen ist. In der Chem. Ztg. 1880, S. 83 giebt Lunge die Löslichkeit des Baryumsulfats in sauren Eisenchloridlösungen zu, und empfiehlt gleichzeitig, das Baryumsulfat längere Zeit vor dem Filtriren absitzen zu lassen und nach dem Glühen zu reinigen. Eine Rothfärbung hat Lunge nicht beobachtet; er hält seine Methode auch noch jetzt für die dem Fabrikbetriebe entsprechendste und glaubt, der von Fresenius gefundene Mehrgehalt rühre von Schwerspath und Bleiglanz (in dem untersuchten Kiese) her. Neuerdings hat Lunge seine Methode durch Ausfällung des Eisens mit Ammoniak, womit gleichzeitig eine Beseitigung des Säureüberschusses erreicht wird, verbessert. Fresenius empfiehlt die von ihm genau ausgearbeitete Salpeterschmelze (S. 692), die, wenngleich umständlicher als das Verfahren mit Königswasser und nur mit kleinen, $^1/_2$ g nicht übersteigenden Proben ausführbar, doch wegen ihrer Genauigkeit unten ausführlich beschrieben ist.

Böckmann (Chem. techn. Untersuchungsmethoden I, S. 119) schmilzt 0,5 g mit der 50fachen Menge einer Mischung von 6 Thln. reinem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat in einer Platinschale. Diese Methode hat vor dem Verfahren von Fresenius den Vorzug, dass wegen der Abwesenheit von Salpetersäure das lästige Eindampfen unnöthig ist. Beide Schmelzverfahren bringen jedoch den für den Schwefelsäurefabrikanten werthlosen Schwefelgehalt von vorhandenem Bleiglanz und Schwerspath mit in Lösung und somit zur Bestimmung.

Von sonstigen Verfahrungsweisen seien genannt: die Benutzung von rother rauchender Salpetersäure (Fresenius), von Kaliumchlorat und Salzsäure oder Kaliumchlorat und Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) an Stelle des Königswassers. Die bekannte Methode von Pelouze (Compt. rend. LIII, 685), nach welcher man den fein gepulverten Pyrit mit Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natriumchlorid und einer genau gewogenen Menge Natriumcarbonat mengen und glühen, die Schmelze in Wasser lösen, die Lösung filtriren, den Niederschlag auswaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Menge Natriumcarbonat auf alkalimetrischem Wege bestimmen soll, ist von vielen Chemikern als unbrauchbar erkannt worden. Kolb schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth zusammen zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda volumetrisch zu bestimmen. — In den Freiberger Fabriken mengt man nach Schwarzenberg 1 g fein geriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und ebenso viel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rothglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heissem Wasser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung des überschüssigen Natriumcarbonats befindet. Dann lässt man kurze Zeit sieden und bestimmt die Schwefelsäure durch titrirte Baryumchloridlösung. Diese Methode, verändert durch das Verfahren der Titration der Schwefelsäure nach Wildenstein (vergl. Fresenius, quantitative Analyse 1885), kann Ref. sehr empfehlen (S. 693); derselbe hat sie mit Erfolg in mehreren Fabriken eingeführt. Wegen ihrer leichten Ausführbarkeit kann ein angelernter Knabe von 15 Jahren nach kurzer Uebung täglich in 6 bis 8 Stunden Arbeitszeit 20 bis 24 Proben

unter Anwendung von 2 bis 3 Titrirglocken mit einer Genauigkeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. analysiren. Auf der Fabrik Rhenania wurden zuweilen täglich 30 bis 40 Schwefelbestimmungen in Kiesabbränden, Rohkiesen, Rohblenden und Blendeabbränden nach dieser Methode ausgeführt. — Fahlberg und Iles (Bericht d. deutschen chem. Ges. XI, 1187) empfehlen, das Schwefelmetall mit Kaliumhydroxyd (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, die Masse auszulaugen, im Filtrat die niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydiren und die Schwefelsäure dann mit Baryumchlorid zu fällen. — Die sogenannte „mechanische Schwefelkiesprobe“ von Anthon (Dingl. Journ. CLXI, 115) ist selbst für ganz annähernde Bestimmungen zu roh und unzuverlässig. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch das Zulkowsky'sche Verfahren (S. 693) (für Gasschwefel), wie unten ausführlicher angegeben ist, Anwendung finden kann. Dasselbe stimmt im Princip mit der Methode von J. C. Welch (Annal. 1886, S. 209) überein, welcher Bromsalzsäure statt der Lösung von Kaliumhydroxyd und Kaliumhypobromid als Absorptionsmittel anwendet. F. Fischer (Z. ch. Ind.) empfiehlt Wasserstoffsuperoxyd.

Die Verfahren zur Bestimmung des Arsens in Kiesen hat J. Clark (S. 694) (Soc. chem. Ind. 1887, S. 352) einer kritischen Besprechung unterworfen. Das von ihm vorgeschlagene Verfahren, welches auch bei sehr schwefelhaltigen Erzen sich vorzüglich zur Bestimmung geringer Mengen Arsen (0,03 Proc.) eignen soll, ist unten neben der Methode von Böckmann beschrieben.

Salpeter und Salpetersäure siehe Abschnitt 3. dieses Capitels, S. 733.

Betrieb. *Schwefelbrenner, Kiesöfen oder metallurgische Röstöfen.* Die aus denselben austretenden Gase prüft man allgemein nach der sog. Reich'schen Methode (S. 695) auf ihren Gehalt an Schwefeldioxyd und zuweilen auf den Schwefelsäuregehalt. Sie sollen bei Verwendung von Schwefel bis zu 11,0, beim Rösten von Kiesen bis zu 8,5 Raumprocente Schwefeldioxyd enthalten. (Bei Zinkerzen und metallurgischen Zwischenproducten ist der Gehalt sehr schwankend, entsprechend der grossen Verschiedenheit des Schwefelgehaltes dieser Stoffe.) Auch der Sauerstoffgehalt wird bisweilen behufs Regelung des Zuges ermittelt; er beträgt in guten Röstgasen 11 bis 13 Raumprocente (s. S. 700).

Gloverthurm (Vorkammer). Die „denitrirte“ Nitrose, wie überhaupt die abfliessende Säure wird ausser auf ihre Concentration (s. Erzeugniss) auf den Gehalt an Stickstoffverbindungen geprüft (s. S. 700).

Bleikammern. In diesen wird die Schwefelsäurebildung durch Bestimmung der Concentration der Säure, durch Beobachtung der Farbe und des Geruches des Gasgemisches, der Temperatur in den Kammern, oft auch durch Ermittelung des Gehaltes der Säure an Schweflig-, Salpetrig- oder Salpetersäure u. s. w. verfolgt. Um den Kammern Proben von Säure, und zwar von eben gebildeter, entnehmen zu können („Tropfsäure“), sind (zur Verhütung von Gasaustritt) schwanenhalsförmig gebogene Abtropfröhrchen an verschiedenen Stellen der Kammern angebracht. Ueber diesen befinden sich meistens Thermometer, deren Quecksilberkugel durch die Bleiwand in das Innere der Kammern eingeführt

ist. Den Säurestand kann man durch ein mit dem Inneren der Kammer communicirendes Gefäss, in welchem ein mit einem Maassstabe verbundener Schwimmer steht, beobachten. Das mehrfach angegebene Verfahren, aus der in einen Maasscylinder innerhalb einer gewissen Zeit eingetropften Säure auf die Production zu schliessen, ist nur bedingungsweise zulässig, da die Menge derselben von den verschiedensten Umständen abhängt.

Die Farbe der Gase lässt sich durch je zwei gegenüber stehende Glasscheiben (Laterne), welche an den die Kammern verbindenden Röhren oder an den Kammerwänden selbst angebracht sind, oder auch durch an letztere angesetzte Glasglocken, welche nach kurzem Lüften die Farbe zeigen, erkennen; sie soll gelblich sein. Die Glasgloken dienen auch zur Beurtheilung der Gase durch den Geruchssinn. Im vordersten Theile des Kammersystems soll Schwefligsäure noch etwas vorherrschen, weiter nach hinten Salpetrigsäure mehr und mehr überwiegen. — Mitunter bestimmt man auch die Stärke des in den Bleikammern herrschenden Gasdruckes bezw. -Zuges mittelst Anemometer (S. 708 ff.).

Die Concentration der gebildeten Säure wird durch Aräometer ermittelt, sie schwankt bei geordnetem Betriebe zwischen 50 bis 53° Bé., entsprechend einem Volumgewichte von 1,530 bezw. 1,580 bei 15° C. Neuerdings wendet man vielfach zu diesem Zwecke an Stelle der sehr verschieden graduirten Baumé-Spindeln die sog. Densimeter (nach Fleischer) an. In England ist Twaddell's Aräometer allgemein im Gebrauch. — Der Gehalt der Kammersäure an Stickstoffsäuren wird colorimetrisch mit Hülfe der bekannten Eisenvitriolreaction, oder mit Diphenylamin, bei Anwesenheit von Selen aber mit Brucin bestimmt. In manchen Fabriken sucht man durch festgesetzte (sehr umständliche und zeitraubende) Analysen einen ganz bestimmten Gehalt an Salpetergasen in dem Kammersysteme zu sichern. — Um die Ausbeute an Säure zu ermitteln, muss man bekanntlich die gewonnene Raummenge (welche sich aus dem Säurestande in der Kammer ermitteln lässt) mit dem Volumgewichte multipliciren. Zweckmässig werden dabei die gefundenen Werthe auf eine Säure von bestimmter Concentration 50 oder 60° Bé. = einem spec. Gew. von 1,53 bezw. 1,711 (Normalsäure [1]) reducirt. Um diese wichtige Ermittelung fortwährend rasch vornehmen zu können, empfiehlt Lunge die Anfertigung einer Tabelle für jede Bleikammer, aus welcher sich die Menge der Säure für jeden Höhenstand ohne Weiteres in Litern ablesen lässt. Aus der so gefundenen Literzahl und der mit dem Aräometer ermittelten Stärke der Säure lässt sich die Gewichtsmenge von Normalsäure berechnen; man hat nur nöthig, die

[1]) 66° Säure als Normalsäure der Productionsberechnung zu Grunde zu legen, ist nicht mehr zu empfehlen, da in Folge des sehr verschiedenen Gehaltes der heute unter dieser Bezeichnung in den Handel gehenden Säuren der Begriff vom Standpunkte der Praxis aus ein zu dehnbarer ist.

erstere mit dem entsprechenden Factor aus der Gehaltstabelle (s. S. 721) zu multipliciren.

Will man die Kammergase auf ihren Gehalt an Schwefligsäure und Salpetergasen untersuchen, so verfährt man wie bei den Gasen vor und hinter dem Gay-Lussac-Thurme (S. 703). Auch die Messungen der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Kammern durchstreichen, werden, wie dort angegeben ist, vorgenommen [1]).

Gay-Lussac-Thurm. Die aus den Kammern in den „Gay-Lussac" eintretenden und die diesen Apparat verlassenden Gase verfolgt man, indem man ihre Farbe durch eine in das Ueberführungs- bezw. Austrittsrohr angebrachte Laterne beobachtet, mitunter auch auf ihren Gehalt an Schwefligsäure und Stickstoffsauerstoffverbindungen prüft. Die Untersuchung dieser Gase auf sämmtliche Bestandtheile ist (S. 700 ff.) ausführlich behandelt. Die wichtigste Bestimmung in denselben ist die des Sauerstoffgehaltes (er soll durchschnittlich sechs Raumprocente betragen), welche neben der regelmässigen Untersuchung der Röstgase auf Schwefeldioxyd das beste Mittel zur Sicherung eines geregelten Betriebes abgiebt. Auch nach Lunge werden in den besten Fabriken auf dem Continent von den Gasen überhaupt nur die Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem und die Abzugsgase aus dem Gay-Lussac analytisch untersucht. Eine fortlaufende Zugmessung im Austrittsrohre mit Hülfe eines Anemometers (S. 708 ff.) trägt sehr zur Erhaltuug der Regelmässigkeit des Betriebes bei.

Den Sauerstoffgehalt ermittelt man in einer von den sauren Bestandtheilen befreiten Gasprobe, welche man entweder zu beliebiger Tageszeit als Einzelprobe entnimmt oder welche einer, während 24 Stunden vermittelst eines passenden Aspirators gesammelten, Gasmenge als einer zuverlässigen Durchschnittsprobe für den ganzen Tag entstammt. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt mittelst Phosphor oder Kaliumpyrogallat. Der dem letzteren Verfahren von Calvert gemachte Vorwurf, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallat auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe und dass dieses Reagens daher kein zuverlässiges sei, trifft für die hier in Frage kommenden Untersuchungen nicht zu, da Poleck gefunden hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451), dass die Kohlenoxydbildung bei Gasgemischen bis zu 20 Volumprocenten Sauerstoff (wie sie im Schwefelsäurebetrieb nie vorkommen) nicht eintritt. Ausser anderen Apparaten benutzt man vortheilhaft den vom Referenten speciell für den vorliegenden Zweck construirten [2]), welcher in drei Minuten eine Bestimmung auszuführen erlaubt.

---

[1]) Es sei hier auf die ausführliche Arbeit von Lunge und Naef, „Ueber die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern", Chem. Ind. 1884, S. 5, verwiesen.

[2]) Unter Anderem zu beziehen von Geissler's Nachfolger in Bonn.

Früher wurde auch frisch gefälltes Eisenhydroxydul als Absorptionsmittel vorgeschlagen, doch ist die Arbeit mit diesem Niederschlage für den Betrieb zu umständlich.

Kupferammoniumchlorid verwendet man bei Benutzung des von Aron u. A. verbesserten Orsat'schen Apparates, den man, wiewohl er kostspielig ist, der bequemen Handhabung wegen neuerdings auch in Schwefelsäurefabriken eingeführt hat.

Auch die Gasbüretten von Winkler u. A. können bei Anwendung flüssiger Absorptionsmittel Verwendung finden. Die ebenfalls schon früher, auf Vorschlag von Lindemann bekannte Anwendung von Phosphor ist neuerdings im Taschenbuch deutscher Sodafabrikanten von Lunge als bestes Mittel in Verbindung mit dem Orsat-Apparat empfohlen.

Die den „Gay-Lussac" verlassende Absorptionssäure „Nitrose" unterliegt einer fortwährenden regelmässigen Prüfung auf ihren Gehalt an Stickstoffsauerstoffverbindungen (S. 711). (Derselbe sollte nie unter 1 Proc. und nicht über $2^1/_2$ Proc. N_2O_3 betragen.) Der Hauptbestandtheil, welcher zur Bestimmung gelangt, ist die Salpetrigsäure. Stickoxyd, welches zwar auch mit der Nitrose in Berührung kam, wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst (Cl. Winkler und Kolb). Bei Anwesenheit von Salpetersäure ist die Gegenwart auch geringer Mengen desselben ausgeschlossen. Untersalpetersäure wird bei Berührung mit Schwefelsäure sofort in Salpetrigsäure und Salpetersäure zerlegt. In der Nitrose ist daher nur Salpetrigsäure als Nitrosylschwefelsäure ($SO_2.OH.ONO$) und Salpetersäure vorhanden. Das specifische Gewicht der ablaufenden Säure soll höchstens $^1/_2{}^0$ Bé. schwächer sein als die dem Thurm zufliessende und keinesfalls weniger als 59^0 Bé. (= 1,69) betragen.

Man kann vom theoretischen Standpunkte aus die zahlreichen hier vorliegenden Untersuchungsmethoden eintheilen in: 1) solche, welche nur die Salpetrigsäure, 2) solche, welche die Salpetrig- und Salpetersäure zusammen, und 3) solche, welche diese beiden Verbindungen neben einander zu bestimmen gestatten. Für den Betrieb kommen hauptsächlich die unter 1) und 2) in Betracht. Alle diese Methoden sind eingehend und kritisch von Lunge (Sodafabrikation I, 46 ff.) beschrieben; wir beschränken uns hier auf eine kurze Uebersicht und die genaue Beschreibung der von Lunge (S. 713) und Mactear (S. 718) bewährt gefundenen Verfahren. Man berechnet das Resultat in der Regel auf Natriumnitrat, weil dieses der meist angewandte Rohstoff ist.

1. Bestimmung der Salpetrigsäure für sich allein.

a) Mit Harnstoff [$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N$]. Das von P. Hart angegebene, von Crowder modificirte Verfahren ist für die Nitrose unanwendbar.

b) Die Oxydation mittelst Chlorkalk [$N_2O_3 + 4Cl + 3H_2O = 2HNO_3 + 4HCl$] besteht darin, dass man die Nitrose mit einer Chlorkalklösung von bestimmtem Gehalt titrirt und das Ende des Vorganges daran erkennt, dass Indigolösung nicht mehr entfärbt wird. Das Verfahren ist für vergleichende Bestimmungen im Betriebe hinreichend genau, schnell auszu-

führen und daher vielfach in englischen Fabriken im Gebrauch. Für kleinere Mengen eignet es sich nicht und steht überhaupt dem Chamäleonverfahren (s. w. u.) nach.

c) Die Kaliumbichromatmethode gründet sich auf die Reaction $3N_2O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 6HNO_3 + 2K_2SO_4 + 2Cr_2\,3SO_4 + 5H_2O$. Man titrirt die Nitrose zu der Chromatlösung und erkennt das Ende der Reaction am Uebergange der Farbe in Blaugrün. Das Verfahren ist in englischen und deutschen Fabriken im Gebrauch, aber nicht sehr genau.

d) Die genaueste und zugleich bequemste Methode ist die Oxydation mittelst Chamäleon (S. 711): $5N_2O_3 = 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 10HNO_3 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + H_2O$. Lunge hat eine Modification des ursprünglich von Feldhaus vorgeschlagenen Verfahrens ausgearbeitet, welche den Vorwurf der Ungenauigkeit beseitigt. Der Einwand, dass die Gegenwart anderer oxydirbarer Körper (Schwefligsäure, Eisenoxydulsalze, Arsenigsäure u. s. w.) die Genauigkeit dieser Methode beeinträchtige, kommt für den vorliegenden Fall nicht in Betracht, da diese Verbindungen nur in äusserst geringer Menge in der Nitrose vorhanden sind.

2. Bestimmung von Salpetrig- und Salpetersäure zusammen.

a) Das erste hier in Frage kommende Verfahren beruht darauf, dass sämmtliche in der Schwefelsäure enthaltenen Säuren des Stickstoffs durch Schütteln mit Quecksilber in Stickoxyd, welches gemessen wird, übergeführt werden. Der von Walter Crum herrührenden, von John Watts weiter ausgebildeten Methode hat Lunge durch sein Nitrometer eine handliche Form gegeben (S. 713).

b) Eine ebenfalls genaue, aber dadurch umständlichere Methode, dass man die Salpetrigsäure in Salpetersäure überführen muss, besteht darin, die Salpetersäure durch eine Eisenoxydulsalzlösung (im Ueberschuss angewandt) zu reduciren und dann die Menge des nicht oxydirten Oxyduls durch Chamäleon zu ermitteln. Auch diese von Pelouze herrührende, von Fresenius verbesserte Methode hat Lunge zu einem die Genauigkeit wahrenden und die leichte und bequeme Ausführbarkeit ermöglichenden Verfahren ausgebildet (S. 719).

c) Ein drittes Verfahren, welches zu der in Rede stehenden Untersuchung von F. Schulze (Harcourt, Sievert u. s. w.) in Vorschlag gebracht worden ist und auf der Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zu Ammoniak, Austreiben des Ammoniaks und Auffangen desselben in titrirter Säure beruht, ist neuerdings (Chem. News 41, 16, 43, 52, 67) von Mactear wieder aufgenommen und die Anwendbarkeit desselben durch Beleganalysen dargethan. Lunge hat (Chem. News 41, 78) gegenüber den Darlegungen Mactear's die Brauchbarkeit des Verfahrens in der beschriebenen Form anerkannt.

3. Um Salpetersäure neben Salpetrigsäure zu bestimmen, benutzt man die unter 2. erwähnte Eisenvitriolmethode neben der Chamäleonprobe nach der von Lunge ausgebildeten, unten beschriebenen Verfahrungsweise.

Reinigung der Schwefelsäure. Cl. Winkler empfiehlt die Prüfung des zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen verwandten Schwefelwasserstoffs (s. Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, Freiberg 1880, S. 335).

Concentrationsapparate. Die erste Concentration (auf 60° Bé. — 1,71 spec. Gew.) wird mittelst Aräometer unmittelbar beaufsichtigt, die zweite (auf 66° Bé.) mittelbar, nämlich durch Prüfung der Stärke der abdestillirenden sogenannten „Trippelsäure". Diese muss für jeden Apparat und für jede zu erreichende Säurestärke (sog. 66° Säure ist heute kein bestimmter Begriff mehr, da sowohl gewöhnliche 66° Säure

mit 93 bis 95 Proc. Monohydrat, wie höher concentrirte bis zu einem Gehalte von 98 Proc. Monohydrat unter diesem Namen in den Handel gehen) besonders festgestellt werden; sie ist ausserdem abhängig von dem Gehalt der in den Apparat gelangenden Pfannensäure. Ausser der Betriebscontrole, welche auf der Ableitung des Gehaltes des Erzeugnisses aus der Stärke des Destillates beruht, findet aber auch wohl überall auf aräometrische Ermittelungen und acidimetrische Bestimmungen sich gründende Ueberwachung des Betriebes statt. (Siehe „Erzeugniss“.)

Erzeugniss. *Handelssäuren.* Die Untersuchung dieser beschränkt sich meist auf die Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes, welche in der Regel aräometrisch, genauer acidimetrisch geschieht. Ausserdem wird zuweilen der Arsen-, Blei- und Eisengehalt bestimmt und eine qualitative Prüfung auf Stickstoffsäuren vorgenommen.

Will man eine vollständige Analyse ausführen, so diene Folgendes zur Anleitung: Die Schwefelsäure kann enthalten 1) von nicht flüchtigen Stoffen: Sulfate der Alkalimetalle[1]) (selten des Kaliums, häufiger des Natriums), des Calciums, des Aluminiums, des Eisens, des Bleies; seltener Sulfate des Kupfers, Zinks oder anderer Metalle in nachweisbarer Menge, ferner Selen, Thallium, Arsen. Man prüft auf diese Substanzen nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Thallium wird mit Sicherheit nur spectroskopisch erkannt, Arsen am besten durch die Rein'sche Probe: Verdünnen mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure und Eintauchen von blankem Kupferblech, welches sich nach gelindem Erwärmen mit einem fest anhaftenden schiefergrauen Ueberzuge beschlägt. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, tritt die Reaction erst nach längerem Erwärmen ein. Die Marsh'sche Reaction wird sowohl durch die Gegenwart von Schweflig- als von Salpetrigsäure, Salpetersäure u. s. w. gestört. Ein wenn auch nicht vollständig genaues, aber verhältnissmässig schnell ausführbares Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Arsens ist S. 720 beschrieben.

2) Von flüchtigen Stoffen: Salzsäure (in Folge eines Natriumchloridgehaltes des Salpeters), Flusssäure, Schwefligsäure (erkannt durch Entfärbung einer schwach gebläuten Jodstärkelösung oder sehr scharf durch Reduction mit Zink oder Aluminium zu Schwefelwasserstoff, den man mittelst Bleipapier oder Nitroprussidnatrium nachweist). Sehr häufig vorhanden sind Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Sie werden entweder durch Entfärbung eines Tropfens Indigsolution beim Erwärmen oder mittelst der Eisenreaction erkannt. (Selen giebt mit Eisenvitriol einen ähnlichen rothen Ring, aber die Färbung verschwindet nicht allmälig, sondern verwandelt sich bei längerem Stehen in einen rothen Niederschlag.) Am schärfsten prüft man auf Spuren von Stickstoffsauerstoffverbindungen mittelst Diphenylamin[2]) (s. S. 720), welches in kleiner Menge eine diese Stoffe enthaltende, nicht concentrirte Schwefelsäure prachtvoll blau färbt; sowie mit Carbazol, welches schon mit Spuren von Salpetersäure u. s. w. eine intensiv grüne, bleibende Färbung giebt. Als sehr empfindliches Reagens auf Salpetrigsäure empfiehlt Griess Metadiamidobenzol, welches beim Zusammentreffen mit Salpetrigsäure in verdünnter Lösung unter Bildung von Triamidoazobenzol eine gelbe Färbung erzeugt.

[1]) Gintl (Chem. Ztg. 1879, S. 653) fand, dass im Handel eine mit Ammonsulfat (bis 5 Proc.) verunreinigte Schwefelsäure vorkomme.

[2]) Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

Zum Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen schüttelt Waring ton 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf Schwefligsäure mit Jodstärkepapier, auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von Schwefeldioxyd könnte das durch das zweite Reagens gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie Schwefligsäure wirken können.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren bedient man sich (wie bei der „Nitrose") des Nitrometers. Wenn daneben noch merkliche Mengen von Schwefligsäure vorhanden sind (der Nachweis durch den Geruch ist hierfür ausreichend), so setzt man der Säure im Becher ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu. Die quantitativen Bestimmungen des Bleies und Eisens, welche häufiger vorzunehmen sind, sind S. 720 genauer beschrieben; ebenso wie die quantitative Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes auf acidimetrischem Wege (S. 721). Die Beeinträchtigung, welche das Ergebniss durch Verunreinigung der Säure mit anderen Stoffen erfährt, kommt für die Praxis nicht in Betracht (Kolb).

Zur aräometrischen Bestimmung bedient man sich meistens der Baumé'schen Spindel (S. 721). Die ursprüngliche Feststellung und Eintheilung der Scala [der Grad 0 wird in reinem Wasser, der Grad 10 in einer 10procentigen Natriumchloridlösung (= 1,07311 spec. Gew. nach Gerlach) bestimmt und die Scala des Instrumentes dann in diesem Sinne weiter getheilt (66° dann = 1,81706 spec. Gew.)] wurde nicht immer bei Anfertigung derselben zu Grunde gelegt, vielmehr ist der Grad 66 häufig dadurch festgestellt, dass man sie in gewöhnliches sogenanntes englisches Vitriolöl (von sehr schwankendem Gehalte) eintauchte. Dadurch ist eine sehr lästige Ungleichartigkeit der in verschiedenen Fabriken gebräuchlichen Baumé-Spindeln herbeigeführt (siehe Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, S. 25). Man ist daher bemüht gewesen, ein rationelles Aräometer, welches auf mathematischer Grundlage beruht, zur Geltung zu bringen. Durch die Vereinigung der deutschen Sodafabrikanten ist dasselbe als maassgebend anerkannt und deshalb in Lunge's Handbuch für Sodafabrikation allein berücksichtigt worden.

Folgende Ueberlegung dient diesem rationellen Baumé'schen Aräometer zur Grundlage.

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Volumgewicht d nur bis $n°$ untersinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolumina dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses letzteren (das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit angenommen), so ist das Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolums $= G$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Volumgewicht $d = Gd$, das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers $= n$, das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit $D = nd$. Um dieses letztere Gewicht unterscheiden sich nun gerade Gd und G von einander und es ist $Gd - G = nd$, woraus $d = \frac{G}{Gn}$ und $G = \frac{nd}{d-1}$ folgt.

Für Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,842, in welche das Baumé'sche Aräometer (bei 15°) bis 66° einsinkt, erhält man, indem diese Werthe in den letztgenannten Ausdruck für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144,3 und man hat daher

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}.$$

Das sogenannte holländische Aräometer ist nach einer diesem Ausdrucke sehr nahe kommenden Formel construirt, so dass dessen Grade nur sehr wenig von dem rationellen abweichen, dagegen differiren mehrere in Frankreich gebräuchliche Spindeln sehr bedeutend mit letzterem. So hat z. B. eine Säure von 50° (= 1,530 Volumgewicht nach Kolb) nach Vauquelin 66,54 Proc. H_2SO_4, nach d'Arcet 66,45 (beide in Südfrankreich im Gebrauch), nach Bineau 62,7, nach Kolb 62,5 Proc. In England ist Twaddell's Aräometer allgemein im Gebrauche, bei welchem die Grade den beiden ersten Decimalen des Volumgewichtes, multiplicirt mit 2, entsprechen (S. 724). In einzelnen Fabriken Deutschlands haben in den letzten Jahren auch die sogenannten Densimeter von Fleischer[1]) Eingang gefunden. Bei diesen ist 1° = 2° nach Twaddell (also beispielsweise 1,080 = 8° nach Fleischer und 16° nach Twaddell).

Auf Grund des vorstehend Gesagten ist S. 721 nur die neueste, mit dem rationellen Aräometer übereinstimmende (abgesehen von dem Werthe für 66°) Kolb'sche Tabelle mitgetheilt. Zum Vergleich sind derselben zwei neue Spalten, welche die den Baumégraden entsprechenden Grade nach Twaddell und Fleischer enthalten, hinzugefügt. Ferner sind statt der beiden Spalten „Säure von 53°" die Werthe für die Normalsäure von 50° (sogenannte Kammersäure — Taschenbuch für Sodafabrikation) eingesetzt.

Am Schlusse dieses Abschnittes, S. 724, ist ausserdem noch eine Uebersicht der den ganzen Graden der verschiedenen Aräometerscalen entsprechenden Volumgewichte mitgetheilt.

F. Kohlrausch hat schon (Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband 8, 675) darauf aufmerksam gemacht, dass entgegen der Annahme von Kolb und Bineau eine Säure mit 100 Proc. H_2SO_4 ein niedrigeres specifisches Gewicht besitzt, als eine solche von 95 bis 99 Proc. Nachdem nun Lunge und Naef auf Grund ihrer sorgfältigen Arbeiten (Chem. Ind. 1883, S. 37) eine genaue Gehaltstabelle für die Schwefelsäuren mit einem Gehalte von mehr als 90 Proc. Monohydrat aufgestellt und erwiesen haben, dass die Gehaltstabellen von Bineau (Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 337) und Kolb (Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1872) unterhalb 90 Proc. Monohydratgehalt (bis zu welchem Punkte sie nahezu übereinstimmen) als der Wahrheit nahe genug kommend anzusehen, darüber hinaus aber nicht mehr als richtig anzuerkennen sind, ist bei der unten abgedruckten Kolb'schen Tabelle die letzte Zahlenreihe, welche für 66° Säure (Volumgewicht 1,842) einen Gehalt von 100 Proc. H_2SO_4 angiebt (was sicher falsch ist), weggelassen und dafür die neue von Lunge und Naef aufgestellte Tabelle für höchst concentrirte Säuren aufgenommen. Unterhalb

[1]) Dingl. polyt. Journ. **222**, 159. Zu beziehen von Primavesi (Magdeburg), Geissler's Nachfolger (Bonn) u. A.

90 Proc. ist, wie Lunge nachweist, die Kolb'sche Tabelle für im Grossen fabricirte Handelssäuren unmittelbar anwendbar, wenn auch in Folge von Verunreinigungen das Volumgewicht etwas höher sein wird, als das der reinen Säure [1]). Für höher concentrirte Säuren wird der Unterschied grösser, d. h. die Volumgewichte sind bei Schwefelsäuren des Handels erheblich höher als bei chemisch reiner Säure. Da dieselben aber bei Säuren aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmässig ausfallen, um die Aufstellung einer Tabelle zu gestatten, so sind die von Lunge und Naef aufgestellten Werthe mit chemisch reiner Säure ermittelt und zudem auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt. Daher ist 66° B. = 1,840 gesetzt, während für uncorrigirtes specifisches Gewicht 66° B. = 1,842, wie es im Uebrigen in den in diesem Abschnitt enthaltenen Tabellen durchgeführt wurde.

Bei den höchsten Concentrationsgraden entspricht eine unbedeutende Differenz im Volumgewichte einer sehr bedeutenden im Gehalte, was die Genauigkeit des aräometrischen Bestimmungsverfahrens sehr beeinträchtigt. Die Fabriken bedienen sich daher für die höchsten Grade besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade weit aus einander gezogen und in Zehntel getheilt sind. Für Fälle, wo eine genaue Bestimmung erforderlich ist, muss zur acidimetrischen Bestimmung gegriffen werden. Beim Abwiegen der Säure bedient man sich vortheilhaft der unten S. 732 unter „Rauchender Schwefelsäure" abgebildeten Winkler'schen Hahnröhre.

Bei allen aräometrischen Bestimmungen ist die Berücksichtigung der Temperatur von grösster Wichtigkeit, man muss daher die zu messende Säure auf die Normaltemperatur von 15° C. zu bringen suchen, oder den bei einer anderen Temperatur abgelesenen Werth auf Normaltemperatur reduciren. Lunge hat im Taschenbuch für Sodafabrikation, S. 102 ff., ausführliche, auf neue Beobachtungen begründete Tabellen [2]) dafür veröffentlicht, von deren Wiedergabe Abstand genommen werden muss. Für die Praxis wird es genügen, die unten am Fusse der Gehaltstabelle aufgeführten (aus den erwähnten Reductionstabellen ausgezogenen) Mittelwerthe in Rechnung zu stellen. Die von Bineau für die Correction aufgestellte Formel ist nach diesen neuen Tabellen namentlich für die schwächeren Säuren nicht richtig.

Kiesabbrände und metallurgische Röstproducte. Die Schwefelbestimmung, welcher dieselben zur Beurtheilung des Röstbetriebes unterworfen werden, wird wie bei den Roherzen ausgeführt. Hinsichtlich der Untersuchung auf die übrigen Bestandtheile muss auf den metallurgischen Theil dieses Buches verwiesen werden.

---

[1]) Kolb hat die Einwirkung des Schwefeldioxyds, von Stickstoffverbindungen und des schwefelsauren Bleies in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Siehe darüber Lunge, Sodaindustrie 1, 27 ff.

[2]) Diese Tabellen sind auch für alle übrigen Säuren und Laugen ermittelt. Sie geben für Temperaturen von 0 bis 100° C. und zwar von 5 zu 5° die Veränderung im specifischen Gewicht und in Baumégraden für alle bei 15° um 0,01 differirende Zahlen des specifischen Gewichtes an.

Rohstoffe. *[1]) **I. Probenahme.** 1) Feinkörnige oder gepulverte Stoffe. Man entnimmt von jedem auf die Wage gebrachten Kübel, Karren u. dergl. eine ungefähr gleich grosse Probe von ca. $^1/_2$ kg; bei Eisenbahnwaggons, welche direct in das Magazin gestürzt werden, nimmt man drei Proben, nämlich von den beiden Enden und der Mitte des Wagens. Sämmtliche Einzelproben werden zunächst in ein Fass gegeben und bedeckt gehalten, um Verdunstungen von Feuchtigkeit zu verhindern. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen, reinen und harten Fläche aus, breitet das Gut flach aus, schaufelt dasselbe zu einem kleinen Haufen zusammen, indem man ganz regelmässig rings herum geht, breitet diesen Haufen von Neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse, indem man mit einer Schaufel zwei sich rechtwinkelig kreuzende Streifen und einen Theil aus der Mitte der vier übrig bleibenden Quadranten heraushebt. Mit dieser kleineren Probe verfährt man ebenso wie mit der grösseren, so dass man jetzt auf nicht mehr als ca. 2 kg Masse kommt. Diese wird nochmals gut durchgemischt, worauf man daraus vier (oder eine beliebige andere Zahl) 100 g fassende Pulvergläser füllt, indem man dieselben auf einem Papiere dicht neben einander aufstellt und von jeder Handvoll etwas in jedes der Gläser fallen lässt. Wenn diese gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schliessenden Korken verschlossen, die man dicht über dem Halse der Flasche abschneidet und nöthigenfalls mit dem Siegel des Käufers und Verkäufers resp. ihrer Vertreter oder mit dem einer dritten Partei versieht. Die Operation des Durchmischens etc. und Füllens der Flaschen muss so schnell als möglich vorgenommen werden, um die Verdunstung oder das Anziehen erheblicher Mengen von Feuchtigkeit zu hindern.

Der Inhalt dieser Gläser wird gepulvert, bis er vollständig durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung durchgeht, worauf nach genauestem Durchmischen ein kleineres Muster gezogen und auf den für die Analyse nöthigen Feinheitsgrad durch Pulvern im Stahlmörser oder Achatmörser (bei weicheren Substanzen in einem Mörser von hartem Porcellan) gebracht wird. Die Feuchtigkeit wird mit einem unzerriebenen Theile des Musters bestimmt.

2) Grobstückige Erze u. dergl., welche Zerkleinerung erfordern. Je gröber das Material ist, desto grössere Proben sind zu entnehmen; bei faustgrossen und nicht gar zu verschiedenen Stücken genügt es, von jedem Wiegekübel etc. mittelst einer Schaufel eine Probe von ca. 5 kg zu nehmen. Bei gröberem oder bei sehr ungleichmässigem Korn ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit einen ganzen Wiegekübel (z. B. jeden zehnten oder zwanzigsten) auf einen besonderen Raum zu

[1]) * Die mit diesem Zeichen versehenen Methoden sind dem Taschenbuche für Sodafabrikation etc. entnommen und mithin von den deutschen Fabrikanten als Normen für Handelsanalysen vereinbart.

stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Unter allen Umständen muss man Sorge tragen, das richtige Verhältniss zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster zu erhalten. — Das so gewonnene Muster wird zunächst mit der Hand oder mittelst einer mechanischen Vorrichtung auf Wallnussgrösse zerkleinert und durch mehrmaliges Hin- und Herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet und aus demselben ein kleineres Muster von ca. 10 bis 12 kg ausgehoben, welches in einem grossen Eisenmörser oder besser mittelst eines schweren Hammers auf einer festliegenden, mit Rand versehenen Gusseisenplatte von ca. $^3/_4$ bis 1 m im Quadrat einer weiteren Zerkleinerung unterworfen wird, bis die gesammte Menge sich durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung absieben lässt. Das Gut wird nun wie in Nr. 1 durch Mischen und Ausstechen zu einer Menge von 1 bis 2 kg reducirt, aus welcher man, wie dort vorgeschrieben, die Probegläser füllt.

II. Schwefel (Rohschwefel, Gasschwefel).

Feuchtigkeit. * Etwa 100 g einer nur grob zerriebenen Durchschnittsprobe werden einige Stunden im Trockenschranke oder Wasserbade auf einer Temperatur von 100° gehalten.

Aschengehalt. * Die Bestimmung erfolgt durch Verbrennung einer Probe von etwa 10 g im Porcellantiegel oder in einer Porcellanschale und Wägung des Rückstandes.

Schwefel. * a) Zur directen Bestimmung des Schwefelgehaltes im Rohschwefel löst man 50 g des fein gepulverten Materials durch Digestion mit 200 g Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur. Nach erfolgter Lösung bestimmt man die Temperatur (t) und das Volumgewicht der Lösung (s), welches vermittelst folgender Formel (gültig bis 25° C.) auf das Volumgewicht bei 15° (S) reducirt wird:

$$S = s + 0{,}0014\ (t - 15^0).$$

Die in der Spalte „Procent S“ verzeichnete Zahl ergiebt nach Multiplication mit der Zahl 4 den Procentgehalt des Rohschwefels an Reinschwefel.

b) Die Schwefelbestimmung im Gasschwefel führt man nach Zulkowsky in der Weise aus, dass man den Gasschwefel mit Hülfe von platinirtem Asbest verbrennt, die Gase in eine Lösung von Kaliumhydroxyd und Kaliumhypobromit leitet und die dort gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid bestimmt.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohre, welches bei a (Fig. 159, S. 688) verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist.

Zwischen a und b befindet sich eine 20 bis 25 cm lange Schicht platinirter Asbest, 7 bis 10 cm dahinter ein Porcellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei k wird mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung ge-

Volumengewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 15° C.

(Macagno, Chem. News 43, 192.)

Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S	Spec. Gew.	Gr. Bé.	Procent S
1,271	30,7	0,0	1,302	33,4	7,5	1,333	36,1	15,0	1,364	38,5	23,0
1,272	30,8	0,2	1,303	33,5	7,8	1,334	36,1	15,2	1,365	38,6	23,2
1,273	30,9	0,4	1,304	33,6	8,0	1,335	36,2	15,4	1,366	38,7	23,6
1,274	31,0	0,6	1,305	33,7	8,2	1,336	36,3	15,6	1,367	38,8	24,0
1,275	31,1	0.9	1,306	33,8	8,5	1,337	36,4	15,9	1,368	38,8	24,3
1,276	31,2	1,2	1,307	33,9	8,7	1,338	36,4	16,1	1,369	38,9	24,8
1,277	31,3	1,4	1,308	34,0	8,9	1,339	36,5	16,4	1,370	39,0	25,1
1,278	31,4	1,6	1,309	34,1	9,2	1,340	36,6	16,6	1,371	39,1	25,6
1,279	31,5	1,9	1,310	34,2	9,4	1,341	36,7	16,9	1,372	39,1	26,0
1,280	31,5	2,1	1,311	34,2	9,7	1,342	36,8	17,1	1,373	39,2	26,5
1,281	31,6	2,4	1,312	34,3	9,9	1,343	36,8	17,4	1,374	39,3	26,9
1,282	31,7	2,6	1,313	34,4	10,2	1,344	36,9	17,6	1,375	39,4	27,4
1,283	31,8	2,9	1,314	34,5	10,4	1,345	37,0	17,9	1,376	39,4	28,1
1,284	31,9	3,1	1,315	34,6	10,6	1,346	37,1	18,1	1,377	39,5	28,5
1,285	32,0	3,4	1,316	34,7	10,9	1,347	37,2	18,4	1,378	39,6	29,0
1,286	32,1	3,6	1,317	34,7	11,1	1,348	37,2	18,6	1,379	39,7	29,7
1,287	32,2	3,9	1,318	34,8	11,3	1,349	37,3	18,9	1,380	39,8	30,2
1,288	32,3	4,1	1,319	34,9	11,6	1,350	37,4	19,0	1,381	39,8	30,8
1,289	32,3	4,4	1,320	35,0	11,8	1,351	37,5	19,3	1,382	39,9	31,4
1,290	32,4	4,6	1,321	35,1	12.1	1,352	37,6	19,6	1,383	40,0	31,9
1,291	32,5	4,8	1,322	35,2	12,3	1,353	37,7	19,9	1,384	40,1	32,6
1,292	32,6	5,0	1,323	35,2	12,6	1,354	37,7	20,1	1,385	40,1	33,2
1,293	32,7	5,3	1,324	35,3	12,8	1,355	37,8	20,4	1,386	40,2	33,8
1,294	32,7	5,6	1,325	35,4	13,1	1,356	37,9	20,6	1,387	40,3	34,5
1,295	32,8	5,8	1,326	35,5	13,3	1,357	38,0	21,0	1,388	40,3	35,2
1,296	32,9	6,0	1,327	35,6	13,5	1,358	38,1	21,2	1,389	40,4	36,1
1,297	33,0	6,3	1,328	35,7	13,8	1,359	38,1	21,5	1,390	40,5	36,7
1,298	33,1	6,5	1,329	35,7	14,0	1,360	38,2	21,8	1,391	40,6	37,2
1,299	33,2	6,7	1,330	35,8	14,2	1,361	38,3	22,1	(gesättigt)		
1,300	33,3	7,0	1,331	35,9	14,5	1,362	38,3	22,3			
1,301	33,4	7,2	1,332	36,0	14,7	1,363	38,4	22,7			

setzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g, mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes, Aetzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen lässt und auf 1 Liter verdünnt; 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* wird mit dieser Lösung befeuchtet. Man erhitzt zuerst den Theil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rothgluth, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet, darauf das Schiffchen von rechts nach links fortschreitend bis *f*. Der Gasstrom muss stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, dass SO_3 unabsorbirt

Fig. 159.

entweichen könnte. Zeigt sich bei *h* ein Beschlag, so muss man ihn mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage treiben; nach etwa einer Stunde ist der Versuch beendet. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus, gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt, vereinigt sämmtliche Flüssigkeiten, übersättigt mit Salzsäure, erhitzt und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

III. Schwefelverbindungen [Kiese (Pyrite) und sonstige schwefelhaltige Rohstoffe.] — 1) *Feuchtigkeit.* * a) Man trocknet die gepulverte Durchschnittsprobe bei 105° C. bis zu constantem Gewichte. b) Fresenius erhitzt 25 g des nicht zerkleinerten Kieses auf einem Uhrglase von 6 bis 7 cm Durchmesser vier Stunden im Wasserbade (Zeitschr. für analyt. Chemie **16**, 335. Gewichtsverlust bei Fresenius' Analysen 0,132 bis 0,136 Proc.).

2) *Schwefel.* * a) Lunge's Verfahren mit Königswasser. 0,5 g des höchst fein gepulverten und gebeutelten Minerals wird in einem bedeckten geräumigen Becherglase oder in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 10 ccm einer Mischung von 1 Vol. rauchender Salzsäure und 3 Vol. Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. (beide völlig schwefelsäurefrei) übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade langsam erwärmt, bis eine solche lebhaft beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muss; erst wenn die Reaction nachgelassen hat, stellt man das Glas von Neuem auf das Wasserbad; meistens ist nach höchstens 10 Minuten die Aufschliessung vollendet. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel

tritt höchst selten ein. Im Aufschliessungsrückstande können neben Kieselsäure und Silicaten etwas Blei-, Baryum- und Calciumsulfat vorhanden sein. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen hat für die Fabrikanten keinen Werth; er wird daher nicht mitbestimmt. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich und kann daher theilweise in Lösung gegangen sein, wird aber durch die spätere Behandlung grösstentheils abgeschieden. Aus der Lösung muss man, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert, zunächst die Gesammtmenge der vorhandenen Salpetersäure entfernen.

Man dampft im Wasserbade zur Trockne und wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (dabei wird zugleich die etwa gelöste Kieselsäure unlöslich gemacht). Uebergiesst man darauf die eingetrocknete Masse mit 1 ccm starker Salzsäure, so sollen auch nach schwachem Erwärmen keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach Stickstoffsauerstoffverbindungen entstehen. Tritt dieses wider Erwarten doch ein, so wird die Eintrocknung auf dem Wasserbade wiederholt. Ist keine Salpetersäure mehr vorhanden, so verdünnt man mit heissem Wasser und filtrirt.

Das Filtrat wird in mässiger Wärme mit geringem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, das gefällte Eisenoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln anwendet: 1) Heisses Filtriren und Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser, unter Vermeidung von Canälen im Niederschlage, in der Weise, dass der ganze Niederschlag jedesmal mittelst der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (beim Decantiren würden zu viel Waschwässer entstehen); 2) Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrirenden Papiers [1]); 3) Anwendung von genau richtig construirten Trichtern, deren Rohr von der Flüssigkeit gefüllt wird [2]). Auch kann man eine Filterpumpe anwenden. Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Baryumchlorid auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Filtrat und Waschwasser sind, wenn sie zusammen 200 ccm übersteigen, durch Abdampfen zu concentriren.

Nunmehr säuert man mit reiner Salzsäure an, erhitzt zum Kochen und versetzt die siedende klare Lösung mit einer zum Kochen erhitzten Lösung von Baryumchlorid, und zwar am besten, um einen zu grossen Ueberschuss zu vermeiden, mit 20 ccm einer 10procentigen Lösung, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene Schwefelsäure zu fällen. Wird in der beschriebenen Weise verfahren, so setzt sich das Baryumsulfat immer in kurzer Zeit vollständig und klar ab; es gehen

[1]) Schwedisches Filtrirpapier filtrirt zu langsam; weit besser ist dänisches von Friedr. Rieckmann in Hannover.

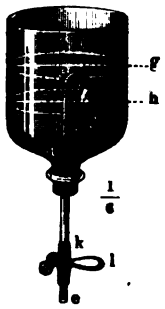
[2]) Z. B. die nach Kraut's Angabe gearbeiteten von A. Oppermann, Hohenbüchen bei Delligsen, Braunschweig.

keine Theile des Niederschlages durch das Filter und eine nachträgliche Trübung des Filtrats tritt nie ein. Man kann daher die Flüssigkeit 30 Minuten nach dem Fällen auf das Filter bringen. Die klare Lösung wird, so weit irgend möglich, von dem dichten körnigen Niederschlage abgegossen; darauf übergiesst man letzteren mit 100 ccm siedenden Wassers und rührt um. Nach zwei bis drei Minuten hat sich die Flüssigkeit abgeklärt, so dass man wieder decantiren kann. Dies wird noch drei- oder viermal wiederholt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf man den Niederschlag auf das Filter spült. Man trocknet Filter und Niederschlag und verascht im seitlich geneigten Platintiegel, glüht und berechnet für je 100 Theile des gefundenen Baryumsulfats 13,734 Schwefel. Das geglühte Baryumsulfat soll völlig weiss, nicht zusammengebacken sein, beim Befeuchten nicht alkalisch reagiren und nach dem Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure kein Baryum an diese abgeben.

b) Fresenius' Verfahren (Salpeterschmelze). 15 *g* eines im Achatmörser sehr fein zerriebenen Durchschnittsmusters entwässert man durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, mengt 0,5 g derselben mit 10 *g* einer Mischung aus 2 Thln. trockenem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat (beide natürlich schwefelsäurefrei) in einem geräumigen Platintiegel mittelst Glasstab, bedeckt mit einer Schicht der erwärmten Mischung und erhitzt über einer Berzeliuslampe (Leuchtgas kann Schwefel in die Schmelze führen) einige Zeit lang zum Schmelzen. Der Tiegelinhalt wird mit Wasser ausgelaugt; in die erhaltene alkalische Lösung wird zur Fällung kleiner Mengen Bleioxyds längere Zeit Kohlendioxyd eingeleitet, bis das Aetzalkali in Carbonat übergeführt ist, worauf dieselbe durch ein Filter abgegossen, der Rückstand mit einer Lösung von Natriumcarbonat ausgekocht, filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen wird, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Filtrat und Waschwasser, welche am besten in einer Kochflasche aufgefangen werden, säuert man mit Salzsäure an, erwärmt zur Entfernung des Kohlendioxyds, befreit die Flüssigkeit durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in einer Porcellanschale von der Salpetersäure, befeuchtet den Rückstand mit 2 ccm verdünnter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, erhitzt, filtrirt, fällt die Lösung mit Baryumchlorid und verfährt des Weiteren wie oben angegeben. — Da das so erhaltene Baryumsulfat häufig noch nicht ganz rein ist, so erhitzt man es wiederholt mit Salzsäure im Platintiegel, verdünnt, giesst die Flüssigkeit durch ein kleines Filterchen ab, verdampft sie unter Zusatz von einigen Tropfen Baryumchlorid im Wasserbade fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filterchen ab, wäscht aus, verbrennt das Filterchen in der Platinspirale über dem Platintiegel, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten Baryumsulfates enthalten ist, glüht und wägt. (Das so erhaltene Gewicht weicht in der Regel nur um einige Milligramme von dem zuerst erhaltenen ab.)

c) Wildenstein's Verfahren (modificirt vom Ref.). Man schmilzt die Kiesprobe, 0,5 bis 1 g, in einem eisernen Schälchen mit Soda und Salpeter (nach der Methode von Fresenius) in einer rothglühenden kleinen Muffel, löst die Schmelze in Wasser, füllt die angesäuerte Lösung in eine kleine Luftpumpenglocke von etwa 1 Liter Inhalt, welche ein Filterglockenrohr enthält (Fig. 160), und titrirt dann mit $^5/_8$-Normal-Baryumchloridlösung. Bei Anwendung von 1 g Kies entspricht 1 ccm der Baryumchloridlösung 0,1 Proc. Schwefel. Wenige Tropfen (0,1 bis 0,2 ccm) geben in der aus dem Filterglockenrohr in ein Reagensglas abgezogenen Probe schon eine deutliche Reaction [1]).

Fig. 160.



Bei Ueberschreitung der Grenze werden ein oder entsprechend mehr Cubikcentimeter einer äquivalenten Schwefelsäurelösung zugegeben, worauf man von Neuem mit Baryumchlorid weiter titrirt und die später zugesetzte Menge Schwefelsäure in Abzug bringt.

* d) Das Zulkowsky'sche Verfahren, welches oben zur Bestimmung des Schwefels im Gasschwefel beschrieben ist (S. 688), lässt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; doch muss man den platinirten Asbest weglassen und ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr in Anwendung bringen.

3) *Arsen.* a) [2]) Einige Gramm des fein gepulverten Pyrits werden in einer geräumigen Platinschale mit dem Ueberschuss einer Mischung von 6 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat geschmolzen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen und die nahezu erkaltete Flüssigkeit in ein überschüssige Salzsäure enthaltendes hohes Becherglas filtrirt. Unter Erwärmen auf 70° leitet man Schwefelwasserstoff ein, worauf man den Niederschlag 12 Stunden absitzen lässt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die kalte Flüssigkeit entfernt man überschüssigen Schwefelwasserstoff [3]). Ist nur noch schwacher Geruch nach diesem Gase bemerkbar, so wird der Niederschlag auf einem gewogenen [4]) Filter gesammelt und mit heissem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) ausgewaschen, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet

[1]) Dieselbe ist besonders bei Anwendung eines Spiegels als Unterlage sehr leicht zu erkennen.

[2]) Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1, 126.

[3]) Schwefelarsen ist in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nicht vollkommen unlöslich.

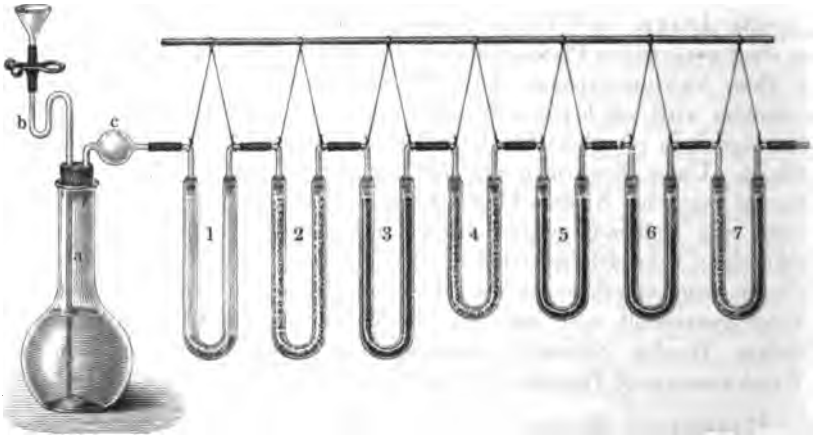
[4]) Um das langwierige vorherige Trocknen eines Filters bis zur Gewichtsconstanz zu umgehen, schneidet man sich zwei Filter aus demselben Papier und bringt dieselben auf das gleiche Gewicht. Dann filtrirt man den zu wägenden Niederschlag auf eines der Filter und trocknet beide in bekannter Weise.

man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heissem Wasser ausgewaschen und wie oben getrocknet. Die Differenz beider Wägungen giebt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau) an.

b) Clark mengt 3 g fein gepulverten Kies mit der vierfachen Menge einer Mischung von Magnesia und Natriumhydrat und erhitzt im offenen Tiegel 10 Minuten lang mässig. Die etwas gesinterte Masse löst sich leicht in kochendem Wasser. Das durch etwas Eisen grünlich gefärbte Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wodurch meistens das gesammte Arsen niedergeschlagen wird; zur Sicherung der vollständigen Fällung sättigt man jedoch besser mit Schwefelwasserstoff. Der auf ein Filter gebrachte und ausgewaschene Niederschlag wird mit Ammoniak gelöst und die Lösung im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt [1]).

4) *Carbonate der alkalischen Erden* [2]). * Bestimmung durch Austreibung des Kohlendioxyds mittelst Säuren und Auffangen in Natronkalk. Der zu diesem Zwecke dienende Apparat (Fig. 161)

Fig. 161.



besteht aus folgenden Theilen: Der Entwickelungskolben *a* von circa 200 ccm Inhalt besitzt in seinem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen

[1]) Bezüglich eines zweiten von Clark angegebenen Verfahrens, welches auf Destillation des Arsens beruht, sei auf die Quellen verwiesen. (Soc. Chem. Ind. 6, 352 bis 355; Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 2, 41.)

[2]) Fresenius, Quant. Anal. 1, 449. — Lunge's Taschenbuch, S. 93.

ein Schwanenhalsrohr *b*, welches bis auf den Boden von *a* reicht und aussen durch ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn entweder mit einem kleinen Trichter oder (für das Aussaugen am Schlusse) mit einer Natronkalk-U-Röhre verbunden ist. Die zweite Bohrung enthält das unten schief abgeschnittene, aussen zu einer Kugel erweiterte Gasrohr *c*. Letzteres ist verbunden mit einer Anzahl von U-Röhren, welche ein- für allemal zusammengestellt und durch Drahtschlingen an einem Träger befestigt sind, so dass man sie jederzeit in Gebrauch nehmen kann. Die Röhre 1 (17 cm hoch, 16 mm weit) enthält nur in der unteren Biegung etwas (durchaus nicht alkalisches) Chlorcalcium; 2 (ebenso gross) ist gefüllt mit Chlorcalcium; 3 (ebenso gross) mit Bimssteinstückchen, welche mit concentrirter Kupfervitriollösung gekocht, getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind, zur Absorption von H_2S und HCl. Die Röhren 4 bis 7 sind 11 cm hoch und 12 mm weit; 4 enthält Chlorcalcium; 5 und 6 enthalten etwa 20 g grobkörnigen Natronkalk bis auf das obere Drittel des zweiten Schenkels, welches mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt ist; 7 enthält im ersten Schenkel Chlorcalcium, im zweiten Natronkalk. Die Röhren 1 bis 4 dienen zur Befreiung des Gases von Wasserdampf und HCl, 5 und 6 zur Absorption des CO_2, wobei das Chlorcalcium das Wegführen von Wasserdampf aus dem Natronkalk hindern soll, 7 dient zum Schutz gegen von aussen eindringenden Wasserdampf und Kohlendioxyd. Nur 5 und 6 werden (vor und nach dem Versuche) gewogen; die Füllung von 1 und meistens auch von 5 muss nach jedem Versuche, die von 6 nur nach längerer Zeit erneuert werden. Der Apparat wird in der üblichen Weise auf gasdichten Schluss geprüft und dient zu allen vorkommenden gewichtsanalytischen Bestimmungen des Kohlendioxyds.

Zur Ausführung des Versuches giebt man die abgewogene Substanz mit circa 50 ccm Wasser in den Kolben *a*, lässt durch *b* allmälig eine genügende Menge verdünnter Salzsäure zufliessen, nimmt dann den Trichter weg, verbindet *b* mit dem Natronkalk-Schutzrohre und saugt am anderen Ende (bei dem U-Rohre Nr. 7) mittelst eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe einen mässigen, kohlendioxydfreien Luftstrom durch den Kolben, dessen Inhalt man gleichzeitig gelinde (nicht zum Sieden) [1]) erhitzt. An der fortschreitenden Erwärmung des Natronkalkrohres 5 kann man den Fortgang der Absorption wahrnehmen. Wenn dasselbe erkaltet ist, leitet man noch 10 Minuten einen Luftstrom hindurch; aus der Gewichtszunahme der Röhren 5 und 6 ist der Gehalt an Kohlendioxyd zu berechnen.

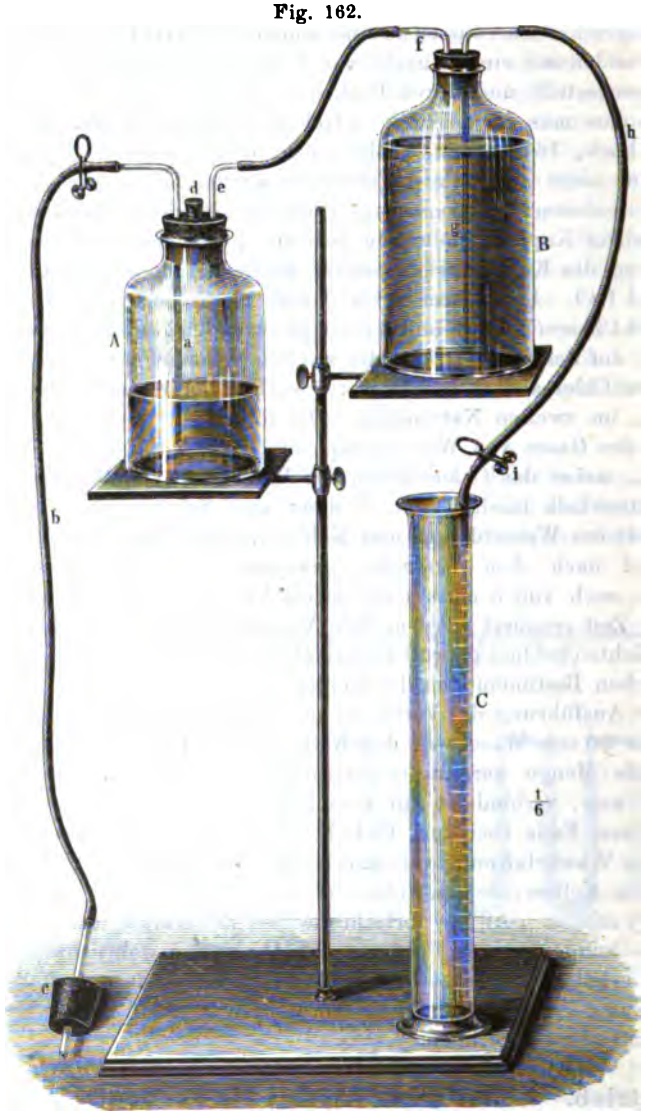
Betrieb. I. Röstgase. 1) *Gehalt an Schwefeldioxyd.* Reich'sche Methode. * Das Verfahren beruht darauf, dass Jod durch

---

[1]) Die Erhitzung des Kolbens *a* soll nie so stark sein, dass das in der Röhre 1 befindliche Chlorcalcium zerfliesst.

Schwefeldioxyd und Wasser in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird ($2J + SO_2 + 2H_2O = 2JH + H_2SO_4$), und dass sich das Ende dieser Reaction leicht durch die Bildung von Jodstärke erkennen lässt.

Fig. 162.



Der ursprünglich von Reich angegebene Apparat ist fast überall durch einen billigeren, besseren und dauerhafteren ersetzt (Fig. 162), welchen Lunge folgendermaassen beschreibt: *A* ist eine weithalsige Flasche von

etwa 1 Liter Inhalt[1]), mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen. Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelst des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des an den Ofen angeschlossenen Glasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau passt. Die zweite, etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und, einmal gefüllt, als Heber dient. Der Cylinder *C* ist am bequemsten ein 250 ccm-Messcylinder.

Soll der Apparat benutzt werden, so setzt man den Pfropfen *c* in das vorhin erwähnte Loch des Rohres, durch welches das auf seinen Schwefeldioxydgehalt zu untersuchende Gas hindurchströmt.

A wird alsdann durch den Pfropf bis etwa zur Hälfte mit Wasser und darauf mit etwas Stärkelösung beschickt; *B* füllt man mit Wasser fast an. Darauf wird von der nach Mohr's Vorschrift bereiteten Jodlösung, die in 1 Liter 12,7 *g* in Jodkalium gelöstes Jod enthält, dem Wasser in *A* so lange zugesetzt, bis sich das Wasser (in Folge des Stärkegehaltes) intensiv blau färbt[2]). Nachdem man alle Oeffnungen, auch den Quetschhahn am Kautschukrohr *b*, gut verschlossen hat, dass keine Luft durch denselben nach *A* eindringen kann, öffnet man zur Prüfung darauf, ob der Apparat dicht ist, den Hahn *i*; es darf nur kurze Zeit lang Wasser ausfliessen. Jetzt schliesst man den Hahn *i*, öffnet *b* und darauf *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die Entfärbung eintritt, verschliesst man den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der Zuleitungsröhren (*b* und *a*) mit dem zu untersuchenden Gase. Man giesst nun durch *d* ein gemessenes Volumen (*n* ccm) Jodlösung in das Gefäss *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt, setzt *d* wieder ein, öffnet vorsichtig *i* und lässt so viel Wasser ausfliessen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *a*, die daselbst beim Oeffnen von *b* wieder zum Niveau der äusseren gestiegen war, bis ans Ende der Röhre herabgedrückt wird, um zunächst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei

---

[1]) Cl. Winkler empfiehlt an Stelle dieser Flasche einen kleinen Absorptionscylinder zu verwenden, da in einem solchen der Verlauf der Reaction schärfer zu beobachten sei. Im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. giebt auch Lunge die Verwendung einer nur 200 ccm fassenden weithalsigen Flasche an.

[2]) Cl. Winkler empfiehlt den Zusatz von etwas Ammoncarbonat oder Mononatriumcarbonat, wodurch gleichzeitig der Möglichkeit vorgebeugt wird, dass Schwefeldioxyd unabsorbirt entweicht.

dem man nachher beobachtet; dann schliesst man schnell *i*, giesst alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Messgefäss *C* unter. Hierauf öffnet man mit der rechten Hand *i*, in Folge dessen das Gas durch *A* hindurchgezogen wird und schwenkt mit der linken so lange *a* um, bis die hindurchstreichenden Blasen die Entfärbung bewirkt haben.

Dann wird Hahn *i* (den man in der rechten Hand behält) geschlossen und das Volumen des ausgelaufenen Wassers an dem Messcylinder abgelesen (*m* ccm). Will man einen ferneren neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Aenderung eine neue Menge der Jodlösung einfüllen und sogleich wieder beginnen. Nach einiger Zeit ist der Gehalt an Jodwasserstoffsäure in *A* so gross geworden, dass diese sich freiwillig zersetzt und Jod frei wird, dann muss man mit frischem Wasser, dem etwas Stärke zugesetzt ist, füllen. Die *n* Cubikcentimeter Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung $n \times 0{,}0032\,g$ Schwefeldioxyd an. Diese haben bei 760 mm Druck und 0° Temperatur ein Volumen von $1{,}114\,n$ Cubikcentimeter. Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch *A* gesaugte Gas, *m* Cubikcentimeter beträgt, so war das Volumen des durchgesaugten Gasgemenges vor der Absorption des darin enthaltenen Schwefeldioxyds $m + 1{,}114\,n$ Cubikcentimeter und der Gehalt dieses Gasgemenges an Schwefeldioxyd ohne Correction von Barometer- und Thermometerstand (die in den allermeisten Fällen nicht erforderlich ist): $\frac{100 . 1{,}114 . n}{m + 1{,}114 . n}$

oder $\frac{111{,}4 . n}{m + 1{,}114 . n}$ Volumprocente.

Wenn man ein- für allemal von einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung (= 12,7 *g* pro Liter) je 10 ccm in die Flasche *A* gegeben hat (also *n* immer = 10 ist), so wird diese Menge nach der eben entwickelten Formel = 11,14 ccm Schwefeldioxyd bei 0° und 760 mm entsprechen und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl der in dem Messcylinder *C* angesammelten Cubikcentimeter Wasser (*m*) + 11,14 (oder abgerundet 11) zu dividiren, um den Procentgehalt des Gases an Schwefeldioxyd zu finden. Folgende Tabelle erspart die Rechnung. Bei Anwendung von 10 ccm einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung (= 0,127 J = 0,032 SO_2) wird angegezeigt durch die folgende Anzahl Cubikcentimeter Wasser im Messcylinder:

Ausgeflossenes Wasser Cubikcentimeter	Gehalt des Gases an Volumproc. SO_2
82	12
86	11,5
90	11
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5

Ausgeflossenes Wasser Cubikcentimeter	Gehalt des Gases an Volumproc. SO_2
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

Die Addition der 11ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.

Ref. wendet (zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen und damit zum Ausschluss von Fehlerquellen) eine Jodlösung von 11,4 g Jod im Liter an ($11{,}14 : 12{,}7 = 10{,}0 : x$; $x = 11{,}4$), wonach mit der Anzahl Cubikcentimeter Wasser (bei Anwendung von 10 ccm Jodlösung) + 10 ccm (für absorbirtes SO_2) in 1000 zu theilen ist, um die Raumprocente SO_2 zu finden. Durch diese einfache Rechnung wird die Tabelle überflüssig.

Das Reich'sche Verfahren hat zur Voraussetzung, dass das zu prüfende Gas nicht vorwaltend Stickstoffsäuren enthalte; es lässt sich daher nicht zur Untersuchung der Austrittsgase aus dem Kammersystem verwenden, weil die durch das Schwefeldioxyd gebildete Jodwasserstoffsäure stets wieder oxydirt und Jod bezw. Jodstärke zurückgebildet werden würde. Ein im Vergleich zum Gehalt an SO_2 verhältnissmässig kleiner Gehalt des Gases an Stickstoffsäuren nimmt der Methode jedoch die Brauchbarkeit nicht; man darf sogar das zu untersuchende Gas einem Punkte entnehmen, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist.

Im gewöhnlichen Betriebe sind vor Eintritt der Gase in die Bleikammern auf 100 Theile Schwefeldioxyd nur 1,85 Salpetersäure oder deren Aequivalent als Salpetrigsäure oder Untersalpetersäure vorhanden. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie bei der Reich'schen Probe in Betracht kommen, Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf Schwefeldioxyd ein, mehr schon Salpetrig- und Untersalpetersäure. Wenn aber auch nur Untersalpetersäure entstände, so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an Schwefeldioxyd oxydirt werden.

[$NO_2 + H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + NO$; 46 NO_2 oxydiren also 64 SO_2, oder 1,35 NO_2 (das Aequivalent von 1,85 NHO_3) nur 1,88 SO_2]; im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können demnach von je 100 Theilen Schwefeldioxyd 1,88 Theile durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren statt durch Jod oxydirt werden. Selbst dieser, nur unter den ungünstigsten Verhältnissen mögliche, Fehler würde z. B. bei 10 Volumprocenten nur 0,188 zu wenig ergeben. Bei Salpetrigsäure würde der Fehler nur die Hälfte betragen.

2) *Gehalt an Schwefelsäure.* Man titrirt die von der Schwefeldioxydbestimmung herrührende Jodlösung mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge. Was von letzterer mehr gebraucht wird, als den aus dem Schwefeldioxyd und der äquivalenten Jodmenge gebildeten Säuren entspricht, zeigt die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure an. Wurden z. B. 10 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entfärbt, so müssen 20 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge gebraucht

werden, wenn Schwefelsäure fehlte. Der Ueberschuss ergiebt den Gehalt an SO_3.

II. Kammersäure. *Gehalt der Boden- und Tropfsäure an Salpetergasen.* Lunge verfährt folgendermaassen: Von acht in einem Gestell befindlichen Reagenscylindern von 13 cm Höhe sind dem Augenmaasse nach oder bis zu einer eingeritzten Marke je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Gestells geschrieben. Die Proben werden dann in der Weise geprüft, dass man auf jedes einzelne Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von Ferrisulfat giesst (dieselbe braucht nicht eisenoxydfrei zu sein). Durch blosses Anblicken der dabei entstehenden Farbenringe in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, und in Verbindung mit der untergeschriebenen Grädigkeit und mit der Farbe der Kammergase selbst, wird man schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprocesses erhalten. Wenn noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase hinzukommt, so ist das Bild vollständig.

Enthält die Kammersäure Selen, so ist dies Verfahren nach Lunge's neuen Untersuchungen (Ber. d. chem. Gesellsch. **20** [1887], 2031) nicht anwendbar, da bei Selengehalt zunächst dieselbe Erscheinung wie bei Anwesenheit von Stickstoffsäuren eintritt. Auch Diphenylamin giebt mit selenhaltiger Schwefelsäure dieselbe kornblumenblaue Färbung wie bei einem Gehalt von Stickstoffsäuren. (Wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, erst nach Aufschichtung von etwas Wasser.) Dagegen wirkt der Selengehalt nicht auf eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Brucin, welches daher bei Anwesenheit von Selen verwendet werden muss.

Ob die zu prüfende Säure selenhaltig ist, weist man durch die Eisenvitriolreaction nach. Ein durch Selen bewirkter Ring verschwindet beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch, oder auch schon bei längerem Stehen, dunkler und bald ist die Flüssigkeit mit rothem reducirtem Selen erfüllt. (Unterschied von Stickstoffsäuren.)

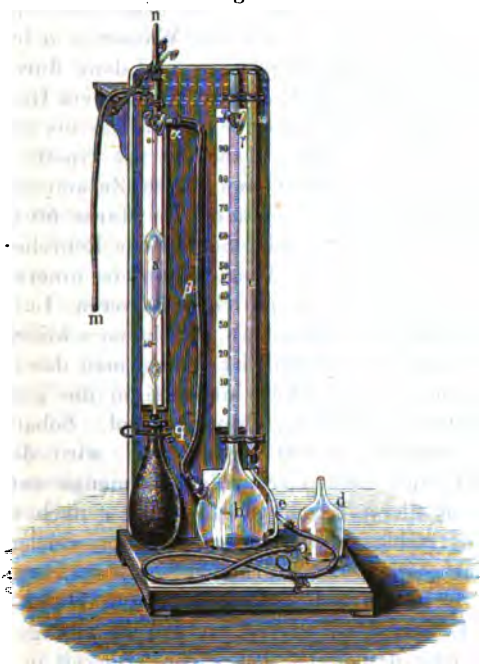
Die Selenreaction fällt besonders schön aus, wenn man Eisenchlorür statt Ferrosulfat anwendet, wobei das in der grünen Lösung fein vertheilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervorbringt.

III. Kammergase einschliesslich Endgase. 1) *Gehalt der Gase an Sauerstoff.* a) Bestimmung mittelst Kaliumpyrogallat. Der Apparat, Fig. 163, welchen der Ref. zu diesem Zwecke construirt hat [1]), besteht aus drei Haupttheilen: 1) einer Pipette (*a*), welche zum

[1]) Zu beziehen von Geissler, Bonn.

Einsaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu einer graduirten Röhre erweiterten Gefässe (*b* und *g*), in welchem der Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat absorbirt wird, und 3) einer Röhre (*c*) mit einer dazugehörigen, mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllten Flasche (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes Gas dienen. Die Pipette fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 bis 50 ccm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, der bis auf den Boden des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinabreicht. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Durch Zusammendrücken desselben kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes dieselbe wieder entleeren.

Fig. 163.



Der Quetschahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen. Durch den Dreiweghahn *α* und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette *a* kann man das Innere der letzteren mit dem Kautschukrohr *β* und beide mit der äusseren Luft sowohl wie mit dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnehmen will, in Verbindung setzen. Die Röhre *g* ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ ccm getheilt, und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne *γ* liegt. Diese Eintheilung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als Volumprocente abzulesen. Am Gefäss *b* ist ein Tubus zur Aufnahme der Röhre *β* und ein zweiter für das T-förmige Rohr *e* angebracht. Die Absorptionsflüssigkeit darf in der Flasche *d*, wenn *b* und *g* gefüllt sind, *c* aber vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen, als der Ansatzpunkt des T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm tief in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauche des Apparates füllt man *g* (und *b*) bis über den Hahn *γ* hinaus und *c* bis zum Rande mit einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd und 10 g Pyrogallussäure auf 400 ccm Wasser, was dadurch erreicht wird, dass man die Flasche *d* mit dieser Lösung auf das

an der Rückseite des Gestells angesetzte Brettchen stellt. (Diese Füllung genügt für eine grosse Anzahl von Analysen.) Nachdem man das Röhrchen β durch geeignete Stellung des Hahnes α auch noch bis dicht an letzteren gefüllt hat, darf d nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man schliesst nun die Hähne γ und α und setzt die Flasche d herab; dadurch entleeren sich die Röhren c und e bis zum Ansatzpunkte. Unterdessen verbindet man a, welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre m und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auffangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes q füllt sich die Röhre a, indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von m und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in a bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und dann durch Umstellung des Dreiweghahnes α auch das Röhrchen β mit dem Gasraume in Verbindung gebracht, worauf sich dasselbe selbstthätig bis zur Spitze in der Flasche b mit dem Gase anfüllt. Dabei ist die Pipette a durch den Hahn α geschlossen. Man drückt nun durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Flüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in a verdichtet wird. Sobald das Röhrchen β vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes a vermittelst α mit der äusseren Luft. (m ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen.) Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen a und β hergestellt ist, drückt man das in a enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre g, wobei der Sauerstoff vollständig absorbirt wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in a die obere Marke (0) erreicht hat, wird der Quetschhahn q geschlossen. Ein der nach g tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum fliesst durch das T-Rohr e nach d. Der bei dem Durchstreichen der Gasblasen entstandene Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, wird durch Einbringen von etwas Wasser [1]) beseitigt, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn γ giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt d so weit, dass die Flüssigkeit in c so hoch steht wie in g, schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn zwischen d und e und den Hahn γ zu öffnen und durch Heben von d (bezw. durch Aufsetzen von d auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) g (und c) wieder mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren. — Ob das Kaliumpyrogallat noch genügend Sauerstoff absorbirt, kann man leicht durch Bestimmung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft mittelst des Apparates finden. —

[1]) Wenn durch Einfliessenlassen der über dem Hahne stehenden Absorptionsflüssigkeit nicht schon die Blasen zusammenfallen.

Der Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie *d* ersetzt werden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. Leider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar. Zur Beseitigung der sauren Bestandtheile des Gases schaltet man in dem Gaszuführungsröhrchen *m* eine Absorptionsröhre mit Kalilauge ein.

b) Bestimmung mittelst Phosphor (Lindemann). Nach Cl. Winkler's Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase ist in ähnlicher Weise wie beim Orsat'schen Apparat eine Messröhre mit einem Absorptionsgefässe, welches mit dünnen Phosphorstangen und im Uebrigen mit Wasser gefüllt wird, verbunden; man bringt ein gemessenes Volum des zu untersuchenden Gases in der Messröhre zur Absperrung und führt es sodann in das Phosphorgefäss über, dessen Wasserfüllung genau auf die Marke eingestellt worden ist. Der Eintritt der Oxydation giebt sich sofort durch die Entstehung weisser Nebel und, wenn man im Dunkeln arbeitet, durch ein lebhaftes Phosphorescifen kund, mit dessen Aufhören auch die Absorption, welche überhaupt nur Minuten dauert, beendet ist. Man lässt sodann den verbliebenen Gasrest in die Messröhre zurücktreten und ermittelt die Volumabnahme, welche dem Sauerstoffgehalte des Gases entspricht. Die Nebel von Phosphorigsäure, welche das Gas trüben, sind vollkommen einflusslos auf das Resultat.

Selbstverständlich kann man sich auch zur Ausführung von Sauerstoffbestimmungen nach dieser Methode eines Orsat'schen Apparates bedienen, bei welchem man ein Absorptionsgefäss statt mit Pyrogallussäure mit Phosphor und Wasser füllt.

*Nach Lunge's Taschenbuch füllt man das erste Absorptionsgefäss eines Orsat-Apparates mit Kalilauge zur Entfernung der sauren Bestandtheile des Gases, das zweite mit Stengeln von Phosphor. Zum schnellen Verlaufe der Sauerstoffabsorption ist es erforderlich, dass die Temperatur des Gases mindestens 16° beträgt; andernfalls muss der Apparat etwas erwärmt werden.

2) *Gehalt der Gase an Säuren des Schwefels und Stickstoffs.* a) * Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikanten etc. Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie diejenigen des Stickstoffs insgesammt. Folgende Vorschriften stimmen im Wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten (für die Untersuchung der aus dem Gay-Lussacthurm entweichenden Gase) erlassenen überein, sind jedoch in einigen analytischen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse modificirt.

Man saugt continuirlich einen kleinen Theil, mindestens $^1/_2$ cbm (in England 24 Cubikfuss = 0,68 cbm), von dem (aus dem Gay-Lussacthurme austretenden) Gase mittelst irgend eines constant wirkenden Aspirators ab, dessen Volumen *V* hinreichend genau, z. B. durch Aichung

des Aspirators oder mittelst eines Gaszählers, gemessen wird. Das auf 0^{0} und 760 mm Druck reducirte Volumen sei V^{1}.

Um bezüglich der Untersuchung der Gay-Lussac-Austrittsgase (Endgase) praktische Vergleichungen zu ermöglichen, giebt man bei den Berichten die Anzahl von Cubikmetern Kammerraum für jedes in den 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probirloches von dem Punkte, wo die Gase den Thurm verlassen. Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Oeffnung der Einlassröhren darf nicht über $^{1}/_{2}$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreie Normalnatronlauge (31 g pro Liter), die vierte 100 ccm destillirtes Wasser. Die Gase werden untersucht auf 1) Gesammt-Acidität (gemessen als Na_2CO_3), 2) Schwefel, 3) Stickstoff in Form von Säuren — letztere beide gemessen in Gramm pro Cubikmeter des Gases (reducirt auf 0^{0} und 760 mm). — Das Verfahren ist folgendes:

Man vereinigt den Inhalt der vier Flaschen, spült mit wenig Wasser nach und theilt das Ganze in drei Theile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 Liter) zurücktitrirt und dadurch der Gesammtgehalt an Säuren: SO_3, H_2SO_4, N_2O_3, HNO_3, gemessen; die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure nennt man x.

Das zweite Drittel wird allmälig in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumpermanganat gegossen, von dem noch ein kleiner Ueberschuss bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit reducirt, dass nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Dadurch werden alle Stickstoffsäuren, ohne dass überschüssige SO_2 vorhanden wäre, in Salpetersäure übergeführt, welche durch Titration mit Ferrosulfat bestimmt wird. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g krystallisirtes Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält (also dieselbe, welche zum Titriren von Braunstein dient, vergleiche Seite 821), setzt noch 20 bis 25 ccm concentrirte reine Schwefelsäure hinzu und lässt erkalten, worauf man das mit Chamäleon etc. behandelte Gemisch hinzufügt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem constant wirkenden Kohlensäureapparat verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch NO dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure $^{1}/_{4}$ bis 1 Stunde dauern. Das nicht durch Salpetersäure oxydirte Ferrosulfat wird mittelst einer Halbnormal-Chamäleonlösung zurücktitrirt; die verbrauchten Cubikcentimeter desselben heissen y. Da

der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muss man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titrirt, die bei dieser Titerstellung verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen z.

Man findet nun die gesuchten Grössen aus den ermittelten Zahlen x, y, z aus folgenden Gleichungen:

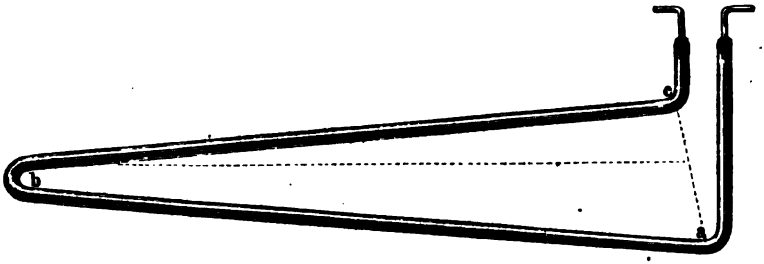
1) Gesammt-Acidität ausgedrückt in Gramm Na_2CO_3 pro Cubikmeter $= \frac{0{,}159\,(100 - x)}{V^1}$.

2) Schwefel in Gramm pro Cubikmeter $= \frac{0{,}008(600 - 6x - z + y)}{V^1}$.

3) Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter $= \frac{0{,}007\,(z - y)}{V^1}$.

4) Stickoxyd, welches immer noch in den Austrittsgasen enthalten sein kann, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen sind, wird in der Weise ermittelt, dass man zwischen der letzten Flasche des im vorigen Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator ein Absorptionsrohr (Fig. 164), einschaltet. Seine lichte Weite beträgt 8 bis 10 mm, die Entfernung a bis b 50 cm und a bis c 10 cm.

Fig. 164.



Dasselbe wird mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew. gefüllt. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man den Röhreninhalt, setzt 50 ccm Eisenvitriollösung hinzu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitt $= 2z$ ccm Chamäleon beträgt) und titrirt die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die letztere Menge heisst u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht $(30 + u - 2z)$ ccm Halbnormal-Chamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolumens V^1:

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2z)}{3\,V^1}.$$

b) Cl. Winkler (Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase) schlägt folgendes Verfahren vor:

α) Schwefeldioxyd. Man saugt ein bestimmtes Gasvolumen nach Filtration durch Baumwolle (um fertig gebildete Schwefelsäure zurückzuhalten) durch eine Lösung von reinem Natriumcarbonat, verdünnt die erhaltene Flüssigkeit beträchtlich mit Wasser und giesst sie in überschüssiges Chlor- oder Bromwasser ein, worauf man mit Salzsäure ansäuert, bis nahe zum Sieden erhitzt und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid in mässigem Ueberschusse ausfällt u. s. w. 1 g $BaSO_4$ = 95,77 ccm SO_2.

β) Salpetrigsäure. Zur Bestimmung derselben saugt man mittelst eines Aspirators von genau bekanntem, ungefähr 1,5 Liter betragendem Inhalte ein bestimmtes Gasvolumen in mässig raschem Strome durch einen kleinen, mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure beschickten Probircylinder, pipettirt hierauf einen Theil der Schwefelsäure, z. B. 5 ccm, heraus und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalchamäleon. Man muss die Schwefelsäure am Boden eines mit etwa 0,5 bis 0,8 Liter kalten Wassers gefüllten Becherglases auslaufen lassen, ohne jedoch umzurühren und zu mischen. Hierauf erst bringt man das Becherglas unter die Bürette und lässt Chamäleon zufliessen, wobei man vorsichtig umrührt, derart, dass die Flüssigkeit an der Oberfläche stetig roth gefärbt erscheint und die Entfärbung sich nur in den tiefer gelegenen Schichten vollzieht. Erst wenn die Operation sich ihrem Ende nähert und die Röthung langsam zu verschwinden beginnt, kann man lebhafter umrühren. Der Versuch ist beendigt, wenn die gesammte Flüssigkeit eine schwach rothe Färbung zeigt. Ist der Apparat einmal in Gang gesetzt, so kann er sich selbst überlassen und das Titriren zu beliebiger Stunde vorgenommen werden.

Auf den Muldener Hütten (bei Freiberg) betrug der Gehalt bei normalem Gange 0,073 Volumproc. N_2O_3, also auf 100 cbm Gas 73 Liter N_2O_3 = 248,55 g N_2O_3 = 353.20 g N_2O_5 = 555,96 g $NaNO_3$.

γ) Untersalpetersäure wird, wenn sie vorhanden, gleichzeitig mit der Salpetrigsäure, wie vorstehend, absorbirt. Die Bestimmung erfolgt, wie weiter unten angegeben ist.

δ) Stickoxyd. Ein 3 bis 5 Liter betragendes Gasvolumen befreit man von Schwefligsäure durch Einleiten in eine mit concentrirter Kalilauge gefüllte kleine Waschflasche, wobei keine nennenswerthe Menge Stickoxyd als Kaliumnitrosulfat zurückgehalten wird. Das durch das, aus dem Aspirator ausgeflossene Wasser gemessene Gas treibt man unter gleichzeitiger Zuführung von Luft im langsamen Strome durch zwei kleine Absorptionscylinder, deren jeder mit einem gewissen Volumen concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und ermittelt die Menge der entstandenen Untersalpetersäure durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normalchamäleon oder durch Zersetzung im Nitrometer (s. w. u. „Nitrose“).

ε) Stickoxydul. Ein bedeutendes Volumen des Kammergases befreie man durch concentrirte Schwefelsäure von Salpetrigsäure und Untersalpetersäure und darauf mittelst feuchten Phosphors von Sauerstoff,

mische es hierauf mit einem, seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden Volumen Wasserstoff und leite das Gemisch über schwach erhitzten Palladiumasbest, wodurch das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt wird, welcher in Salzsäure aufzufangen und gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen ist.

Im Anschluss an den vorstehenden Winkler'schen Vorschlag zur Bestimmung des Stickoxyduls giebt Lunge (Sodaindustrie 2, 951) zur Erreichung des Zweckes folgenden Rath:

Einem grösseren, durch concentrirte Kalilauge von sauren Bestandtheilen befreiten Gasvolumen das Stickoxyd durch Schütteln mit Chamäleon zu entziehen und das Stickoxydul mit Alkohol auszuschütteln. Wird dann das aus dem Alkohol wieder entbundene Gas durch Ueberleiten über einen elektrisch glühenden Palladiumdraht zersetzt, was nach der Gleichung:

$$N_2O = 2\,N + O;\ 2\,\text{Vol.} = 2\,\text{Vol.} + 1\,\text{Vol.}$$

erfolgt, so wird das Stickoxydul aus der Volumvermehrung gefunden.

c) Mactear's Methode. Mactear[1]) ermittelt den Gehalt an Säuren des Stickstoffs in Summa, indem er die Gase durch vier mit Normalalkali gefüllte Flaschen streichen lässt, dann mit Salzsäure titrirt und in einem Theile die Schwefelsäure (um diese dann in Abzug zu bringen) bestimmt (Method of total acids). Oder er verwendet die unten bei der „Nitrose" angegebene Ammoniakmethode (S. 718).

d) Lunge und Naef bedienten sich bei ihren Untersuchungen über die Vorgänge in den Bleikammern[2]) zur Bestimmung der Salpetrigsäure und der Untersalpetersäure folgender Methode:

Das in die Kammer (Verbindungsrohr) führende Absaugerohr wird mit einem T-Rohre verbunden, an dessen beide Schenkel sich U-Röhren anschliessen. Der eine Schenkel führt zu vier U-Röhren, von denen drei mit concentrirter Schwefelsäure, die letzte mit $^1/_5$-Normalchamäleon beschickt sind. Der zweite Schenkel setzt sich in ein Rohr fort, das eine 0,5 m lange Schicht Baumwolle zur Zurückhaltung von mechanisch fortgerissener Schwefelsäure enthält, und steht mit zwei U-Röhren in Verbindung, welche Natronlauge zur Bestimmung von SO_2 enthalten. Am Ende jedes der beiden Röhrensysteme befindet sich ein Aspirator, bestehend aus einer 18 Liter haltenden, von Liter zu Liter calibrirten Glasflasche mit regulirbarem Abflussheber. Aus diesem lässt man das Wasser in eine ähnliche Flasche abfliessen, so dass man am Ende des Versuches aus der ausgeflossenen Wassermenge das durch jeden Schenkel hindurchgesaugte Gasvolumen entnehmen kann. Um das Eindringen von Luft zu verhüten, wird vor dem Auseinandernehmen des Apparates durch Einlaufenlassen von Wasser der Druck in der Flasche ausgeglichen. In dem in den Aspiratoren angesammelten und gemessenen Gasrückstande

[1]) Chem. News 41, 16.
[2]) Chem. Ind. 1884, S. 5.

kann man den Sauerstoff auf eine der vorbeschriebenen Weisen bestimmen; die Differenz ist Stickstoff. In dem Inhalt der Natronröhren ermittelt man die Schwefligsäure durch Oxydation mit Bromwasser, Ansäuern mit Salzsäure und Fällung mit Baryumchlorid. Das Chamäleon wird mit überschüssiger, titrirter Eisenvitriollösung versetzt und darauf mit $^1/_{10}$-Normalchamäleon bis zur Rosafärbung zurücktitrirt. In der Schwefelsäure werden Salpetrigsäure und Untersalpetersäure neben einander[1]) durch Ermittelung des Gesammtstickstoffgehaltes als NO im Nitrometer (siehe Seite 714) und des Sauerstoffverbrauches beim Einlaufenlassen in $^1/_{10}$-Normalchamäleon bestimmt. Von letzterem ist der durch Schwefligsäure in Anspruch genommene Sauerstoff abzuziehen.

3) *Zugmessung.* * a) Fletscher's Anemometer. Dieser von Lunge empfohlene Apparat[2]) beruht darauf, dass ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreicht, eine Luftverdünnung in derselben bewirkt. Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in der Wand eines Bleirohres„ welches zum Abzug der Kammergase dient, einführt, so dass der Gasstrom in dem Canale an dem offenen Ende des Rohres vorbeistreicht, so wird darin eine der Geschwindigkeit des Stromes proportionale Luftverdünnung erzeugt. Einer solchen Röhre wird sich aber neben der Luftverdünnung zugleich die saugende Wirkung des Schornsteins selbst mittheilen. Um die Grösse dieses letzteren kennen zu lernen, muss man zwei Röhren in den Canal einführen, von denen die eine „gerade" endigt, die andere so gebogen ist, dass die Biegung dem Luftstrome entgegensteht; beide Enden sind offen. Auf diese Weise werden zwar beide Röhren die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Schornsteines erfahren, aber in der geraden Röhre wird diese Wirkung vermehrt durch die Saugkraft der daran vorbeistreichenden Luft, während sie in der gebogenen Röhre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Luft. Die Differenz zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Luftstromes in dem Schornsteine zuzuschreiben sein. (Um den Fehler zu vermeiden, der entstehen wird, wenn die gerade Röhre nicht genau senkrecht zur Zugrichtung steht, empfiehlt Hurter, auch an Stelle von dieser eine der anderen entgegengesetzt gebogene Röhre anzuwenden.) Zur Messung dieser Differenz werden die beiden Röhren mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden, welche halb mit Aether gefüllt ist. Fig. 165 zeigt den Apparat[3]) in der von Lunge vereinfachten Gestalt. Hauptsächlich ist darauf zu achten, dass die gerade endende Röhre *a* möglichst senkrecht zur Zugrichtung steht, während die gebogene Röhre *b* so gerichtet ist, dass der Zug gerade hineinbläst. (Die punktirte Krümmung an der geraden

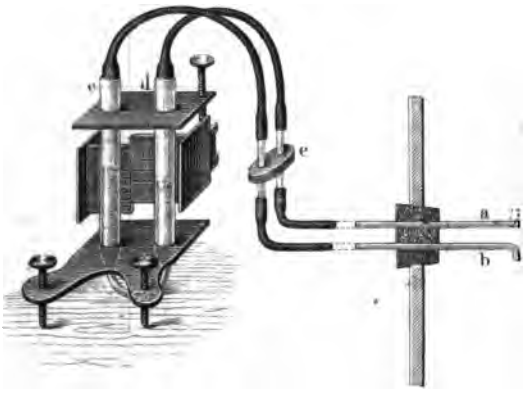
[1]) Nach Lunge's Methode: Ber. der deutsch. chem. Ges. 11, 1230.

[2]) Weitere Einzelheiten über verschiedene Anemometer und die Theorie des Apparates von Fletscher s. Lunge's Sodaindustrie 1, 310 ff. und 2, 950.

[3]) Zu beziehen vom Mechaniker J. F. Meyer in Zürich.

Röhre entspricht Hurter's Aenderung.) Die Enden der Röhren müssen um ein Geringeres weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Canales von dessen innerer Wandung abstehen, da an dieser Stelle eine der mittleren fast gleiche Geschwindigkeit herrschen soll. Beide Röhren communiciren mittelst Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*. Die durch die verschiedene Saugkraft derselben in den Schenkeln *c* und *d* des letzteren bewirkte Niveaudifferenz der Aethersäulen wird mittelst einer Millimeter-Scala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, so kommen die Röhren mit dem anderen Schenkel des U-Rohres wie vorher in Verbindung, so dass eine Niveaudifferenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entsteht, was zur Controle des Versuches dient.

Fig. 165.



Die folgenden Tabellen zeigen die Anwendung der am Anemometer gemachten Ablesungen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit.

α) Tabelle zur Reduction der am Aether-Anemometer beobachteten Niveaudifferenzen auf Zuggeschwindigkeit.

(Die Spalte a. enthält die beobachteten Niveaudifferenzen in Millimetern, b. die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15°. Reducirt aus der in Lunge's Sodaindustrie 1, 316 ff. in englischem Maass gegebenen Tabelle.)

a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m	a. mm	b. m
0,1	0,575	1,4	2,040	2,7	2,833	5,0	3,855	10,0	5,452	19,0	7,515
0,2	0,771	1,5	2,111	2,8	2,885	5,2	3,931	10,5	5,586	20,0	7,710
0,3	0,944	1,6	2,181	2,9	2,935	5,4	4,006	11,0	5,718	21	7,900
0,4	1,090	1,7	2,248	3,0	2,986	5,6	4,080	11,5	5,846	22	8,086
0,5	1,205	1,8	2,313	3,2	3,077	5,8	4,152	12,0	5,972	23	8,268
0,6	1,341	1,9	2,376	3,4	3,179	6,0	4,223	12,5	6,095	24	8,446
0,7	1,442	2,0	2,438	3,6	3,271	6,5	4,395	13,0	6,216	25	8,620
0,8	1,560	2,1	2,498	3,8	3,361	7,0	4,561	13,5	6,334	30	9,443
0,9	1,636	2,2	2,557	4,0	3,448	7,5	4,721	14,0	6,450	35	10,199
1,0	1,724	2,3	2,615	4,2	3,469	8,0	4,876	15,0	6,677	40	10,903
1,1	1,808	2,4	2,671	4,4	3,616	8,5	5,026	16,0	6,896	45	11,565
1,2	1,889	2,5	2,726	4,6	3,698	9,0	5,172	17,0	7,108	50	12,190
1,3	1,966	2,6	2,779	4,8	3,777	9,5	5,314	18,0	7,314		

β) Tabelle zur Correctur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

(In der Spalte a. ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b. die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b. der Tabelle I. gefundene Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstromes zu ermitteln.)

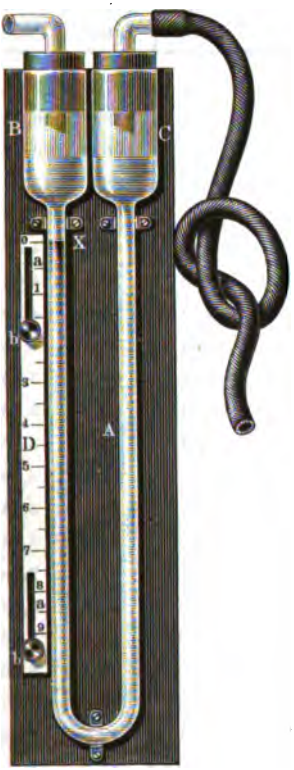
a. t^0 C.	b.	a. t^0 C.	b.	a. t^0 C.	b.	a. t^0 C.	b.	a. t^0 C.	b.	a. t^0 C.	b.
— 10	1,046	18	0,995	42	0,956	66	0,922	140	0,835	260	0,735
— 5	1,036	20	0,991	44	0,953	68	0,919	150	0,825	270	0,728
(∓) 0	1,027	22	0,988	46	0,950	70	0,916	160	0,815	280	0,721
2	1,023	24	0,985	48	0,947	75	0,910	170	0,806	290	0,715
4	1,020	26	0,981	50	0,944	80	0,904	180	0,797	300	0,709
6	1,016	28	0,978	52	0,941	85	0,898	190	0,788	320	0,697
8	1,012	30	0,975	54	0,938	90	0,891	200	0,780	340	0,685
10	1,009	32	0,972	56	0,935	95	0,884	210	0,772	360	0,676
12	1,005	34	0,968	58	0,933	100	0,878	220	0,764	400	0,654
14	1,003	36	0,965	60	0,930	110	0,867	230	0,756	450	0,631
15	1,000	38	0,962	62	0,927	120	0,856	240	0,749	500	0,611
16	0,998	40	0,959	64	0,924	130	0,845	250	0,742		

b) Druck- und Zugmesser des Ref. Ref. hat neben dem Fletscher'schen Anemometer zur Bestimmung der Zuggeschwindigkeiten sich auch des unter Nr. 19426 patentirten (und von der Redaction der Thonindustriezeitung in Berlin zu beziehenden) Zug- und Druckmessers (Seger-Aron) bedient, selbstverständlich unter Umrechnung der gefundenen Werthe auf die Angaben des Fletscher'schen Anemometers. Dieser Apparat ist für den praktischen Gebrauch, namentlich auch zur Messung der in den Abzugscanälen herrschenden Luftverdünnung, sehr zu empfehlen. Ein am Abzugsrohre des Gay-Lussac angebrachter derartiger Apparat gewährt jederzeit eine Controle der Zugstärke. Fig. 166 stellt den Apparat dar.

Eine aus einem calibrirten Glasrohre gebildete communicirende Röhre *A* läuft an ihren oberen Enden in zwei gleich weite cylindrische Gefässe *B* und *C* aus. Dieselbe ist auf einem Brett befestigt, welches ausserdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze *a a* und Stellschrauben *b b* verstellbare Scala *D* trägt. Die Röhre ist mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten (beispielsweise Solaröl und verdünntem, gefärbtem Weingeist) von nahezu gleichem specifischem Gewicht derart gefüllt, dass die Berührungsstelle *X* derselben am Nullpunkte der genau einstellbaren Scala liegt. Eine auf den Flüssigkeitsspiegel in *C* wirkende saugende Kraft wird — vervielfacht im Verhält-

niss der Querschnitte des calibrirten Rohres und der cylindrischen Erweiterungen — durch den Berührungspunkt der verschieden gefärbten Flüssigkeiten auf der Scala angezeigt. Die Eintheilung der letzteren ist auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Bei einem Querschnittsverhältniss des Rohres zu den cylindrischen Erweiterungen, wie 1 : 20, wird der Berührungspunkt der Flüssigkeiten (*X*) bei einer Druckdifferenz von 1 mm Wassersäule um mehr als 20 mm verschoben, so dass auch sehr geringe Druckdifferenzen ohne weitere Hülfsmittel deutlich sichtbar gemacht werden.

Fig. 166.



IV. Nitrose (Gay-Lussac-Säure). 1) *Bestimmung von Salpetrigsäure allein.* Chamäleonprobe. * Man titrirt nach Lunge [1]) mit Halbnormal-Chamäleonlösung, um einen Verlust durch Entweichen von Stickoxyd zu vermeiden, in folgender Weise. Die nitrose Säure wird in eine Glashahnbürette gebracht, aus welcher man so viel unter Umschütteln in eine abgemessene, mit dem fünffachen Volumen warmen Wassers (30 bis 40°) verdünnte Chamäleonlösung einfliessen lässt, bis die rothe Farbe eben verschwunden ist. Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man berücksichtigt, dass jeder Cubikcentimeter desselben 0,0095 *g* N_2O_3 anzeigt. Gewöhnlich wendet man bei Nitrosen 50 ccm an.

Bezeichnet man die Menge des angewendeten Chamäleons mit x, die der verbrauchten Nitrose mit y, so erfährt man die Menge von N_2O_3 in Gramm pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9{,}5\,x}{y}$. Statt 9,5 setzt man für HNO_3 = 15,75; für Salpetersäure von 36° Bé. (bei 15° C.) = 29,77; für Salpetersäure von 40° Bé. = 25,52; für $NaNO_3$ = 21,25.

Folgende Tabelle erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm Halbnormalchamäleon anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Cubikcentimeter Nitrose, in der Spalte a. der Gehalt in Gramm pro Liter, in b. der Gehalt in Gewichtsprocenten bei Annahme von 60grädiger Säure. (Bei anderem Volumgewichte erfährt man die Gewichtsprocente, indem man die Zahlen der Spalte a. durch das specifische Gewicht der Säure, multiplicirt mit 10, dividirt.)

[1]) S. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1075.

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen.

Bei Anwendung von 50 ccm Halbnormal-Chamäleonlösung, ausgedrückt in HNO_3, $NaNO_3$, Salpetersäure von 36° und von 40° Baumé bei 15° C. Die Gewichts-Procente beziehen sich auf 60grädige Schwefelsäure als Einheit.

Verbr. Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Säure von 36° Bé.		Säure von 40° Bé.	
	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.
10	78,8	4,62	106,2	6,22	148,9	8,71	127,7	7,48
11	71,6	4,20	96,5	5,65	135,3	7,92	116,0	6,80
12	65,7	3,85	88,5	5,18	124,2	7,27	106,4	6,23
13	60,6	3,55	81,7	4,78	114,5	6,70	98,2	5,75
14	56,2	3,28	75,9	4,44	106,0	6,20	90,9	5,31
15	52,5	3,07	70,8	4,14	97,3	5,80	85,0	4,97
16	49,3	2,89	66,4	3,91	93,2	5,45	79,9	4,68
17	46,3	2,71	62,5	3,65	87,5	5,12	75,0	4,39
18	43,7	2,56	59,0	3,45	82,6	4,84	70,8	4,15
19	41,5	2,43	55,9	3,27	78,4	4,58	67,2	3,95
20	39,3	2,30	53,1	3,11	74,3	4,34	63,7	3,73
21	37,5	2,19	50,6	2,96	70,9	4,14	60,7	3,55
22	35,7	2,09	48,3	2,82	67,5	3,95	57,8	3,39
23	34,2	2,00	46,3	2,71	64,6	3,77	55,3	3,24
24	32,8	1,92	44,4	2,60	62,0	3,62	53,0	3,11
25	31,5	1,84	42,5	2,49	59,4	3,47	51,0	2,98
26	30,3	1,77	40,8	2,39	57,1	3,33	49,0	2,87
27	29,1	1,71	39,4	2,30	55,0	3,23	47,3	2,76
28	28,1	1,64	38,0	2,22	53,0	3,10	45,5	2,66
29	27,1	1,58	36,7	2,15	51,1	2,98	44,0	2,57
30	26,3	1,54	35,5	2,08	49,6	2,91	42,5	2,49
31	25,5	1,49	34,3	2,01	48,2	2,82	41,3	2,42
32	24,6	1,44	33,3	1,95	46,5	2,72	40,0	2,34
33	23,9	1,40	32,3	1,89	45,0	2,64	38,6	2,27
34	23,2	1,36	31,3	1,84	43,7	2,56	37,5	2,20
35	22,5	1,32	30,4	1,78	42.5	2,49	36,5	2,13
36	21,9	1,28	29,5	1,73	41,3	2,42	35,5	2,07
37	21,3	1,25	28,7	1,68	40,3	2,36	34 5	2,02
38	20,7	1,21	28,0	1,64	39,3	2,28	33,5	1,96
39	20,2	1,18	27,3	1,60	38,2	2,23	32,7	1,91
40	19,7	1,15	26,6	1,56	37,2	2,17	31,8	1,86

Verbr. Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Säure von 36° Bé.		Säure von 40° Bé.	
	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.	a. g pro Liter	b. Gew.-Proc.
41	19,2	1,12	25,9	1,52	36,3	2,12	31,1	1,81
42	18,8	1,10	25,3	1,48	35,5	2,08	30,4	1,78
43	18,3	1,07	24,7	1,45	34,5	2,02	29,7	1,74
44	17,9	1,05	24,2	1,42	33,8	1,98	29,0	1,70
45	17,5	1,02	23,6	1,38	33,1	1,93	28,3	1,66
46	17,1	1,00	23,1	1,35	32,3	1,89	27,6	1,62
47	16,8	0,98	22,6	1,32	31,7	1,85	27,1	1,59
48	16,4	0,96	22,2	1,30	31,0	1,81	26,6	1,56
49	16,1	0,94	21,7	1,27	30,3	1,78	26,0	1,53
50	15,8	0,925	21,3	1,25	29,8	1,74	25,6	1,50
55	14,4	0,835	19,3	1,13	27,2	1,58	23,3	1,35
60	13,1	0,765	17,7	1,04	24,6	1,44	21,2	1,24
65	12,1	0,705	16,4	0,96	22,8	1,33	19,6	1,14
70	11,2	0,655	15,2	0,89	21,0	1,23	18,0	1,06
75	10,5	0,615	14,15	0,827	19,8	1,16	17,05	1,00
80	9,85	0,575	13,3	0,778	18,6	1,09	15,9	0,93
85	9,2	0,538	12,5	0,730	17,4	1,02	15,1	0,87
90	8,7	0,510	11,8	0,692	16,4	0,965	14,1	0,825
95	8,3	0,485	11,2	0,655	15,6	0,915	13,5	0,785
100	7,9	0,462	10,6	0,620	14,9	0,875	12,8	0,750

Ref. wendet zur Erleichterung für den beaufsichtigenden Gehülfen statt der Halbnormal-Chamäleonlösung (15,82 g im Liter) nur eine solche von 14,89 g (oder 15 g) an. 50 ccm entsprechen dann 1 g $NaNO_3$. In den Tagestabellen wird der Gehalt der Nitrose in Grammen Salpeter pro Liter Nitrose angegeben. Gebraucht man beispielsweise 20 ccm Nitrose zur Entfärbung von 50 ccm Chamäleon, so enthält 1 Liter die 50 g Salpeter entsprechende Menge von Salpetrigsäure. Durch Multiplication mit der Zahl der vom Gay-Lussac abgelaufenen Liter Säure erfährt man die täglich gleichsam wiedergewonnene Menge Salpeter.

2) *Bestimmung von Salpetersäure und Salpetrigsäure zusammen* (bezw. der Gesammtstickstoffsäuren). * a) Lunge's Nitrometer[1]). Der in Fig. 167 (a. f. S.) abgebildete Apparat besteht als

[1]) Hinsichtlich der Ausbildung dieses Apparates zu seiner jetzigen Vollkommenheit und vielseitigen Anwendbarkeit, sowie hinsichtlich einiger Vorwürfe, welche demselben gemacht, aber vom Erfinder widerlegt sind, sei auf

Haupttheil aus einem cylindrischen, in $^1/_{10}$ ccm getheilten Messrohre (Arbeitsrohre *a*), welches etwa 60 ccm fasst. Unten ist dasselbe zu einem Schlauchröhrchen ausgezogen, während es oben in einen Becher endigt, welcher von dem Inneren des Rohres durch einen Hahn abgeschlossen ist. Der Schlüssel dieses Hahnes (Fig. 168) hat eine gerade Bohrung von oben

Fig. 167.

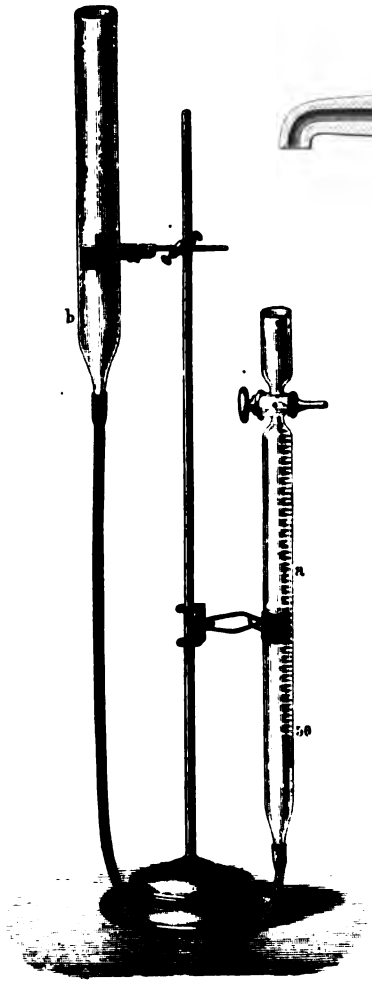
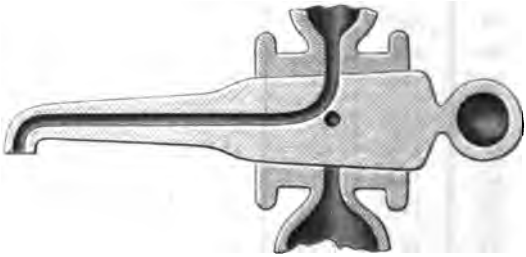


Fig. 168.



nach unten, durch welche der Trichter mit dem Messrohre in Verbindung steht, und eine andere gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann.

Die Theilung des Messrohres fängt von dem Hahne selbst an und geht (bis zu 50 ccm fortgesetzt) von oben nach unten. An dem Stative ist das Rohr von einer Klammer gehalten, welche sich durch eine Feder leicht öffnen lässt. Eine zweite an demselben Stative gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches, ebenfalls unten zu einem Schlauchröhrchen verjüngtes Glasrohr *b* (Niveaurohr) von gleichem Inhalte und nahezu gleichem Durchmesser, wie das Arbeitsrohr. Die unteren Enden der beiden Röhren *a* und *b* sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf- und niederzuschieben.

---

die Originalmittheilungen verwiesen, welche an nachstehenden Stellen zu finden sind.

Lunge, Handb. f. Sodaindustrie **1**, 59 u. ff. und **2**, 932. Chem. Ind. 1881, S. 346; 1885, S. 161 oder Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1872, 2030; (1886) **19**, S. 111.

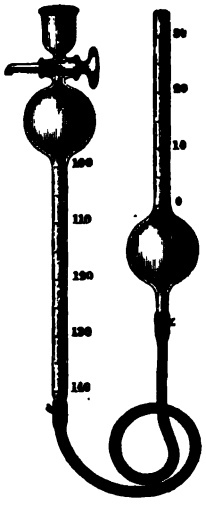
Beim Gebrauche des Apparates stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher steht, als der Hahn von *a* (s. d. Abbildung) und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis dasselbe eben in den Becher von *a* eingetreten ist; da es unten in *a* einfliesst, wird es sich natürlich ohne alle Luftblasen an dessen Wände anlegen. Man dreht dann den Hahn so, dass das im Trichter stehende Quecksilber durch die gekrümmte Bohrung im Hahnschlüssel abfliesst, worauf derselbe geschlossen wird.

In den Glasbecher des so vorbereiteten Apparates lässt man nunmehr aus einer in Hunderstel getheilten 1 ccm-Pipette die Nitrose einfliessen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2 bis 5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so dass die Nitrose in das Arbeitsrohr *a* ohne Luft mitzunehmen eingesaugt wird, giesst 2 bis 3 ccm reine, von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure. Jetzt leitet man die Gasentwickelung ein, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält und plötzlich aufrichtet, so dass sich Quecksilber und Säure gut mischen; dann schüttelt man 1 bis 2 Minuten gut durch. Behufs Ablesung des entwickelten Stickoxydgases stellt man nun beide Schenkel dicht neben einander und so, dass das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, um die Säureschicht in *a* zu compensiren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf 7 mm Säure rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst vornehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und der Schaum sich gesetzt hat (nach 15, besser 30 Minuten). Man liest dann das Gasvolum, die Temperatur eines dicht daneben hängenden Thermometers und den Barometerstand ab. Um sich zu überzeugen, dass man keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet man den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt es, so war zu viel Druck vorhanden und man müsste die frühere Ablesung etwas vergrössern; fällt es, so müsste dieselbe um Einiges verringert werden. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig Säure in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in das Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei geschickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann man den Versuch dann noch corrigiren. Nach Beendigung desselben senkt man erst das Messrohr *a*, damit bei Oeffnen des Hahnes keine Luft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres das Gas hinaus und sämmtliche Säure in den Becher. Hierauf lässt man durch geeignete Umstellung des Hahnes die Säure aus der axialen Bohrung desselben in ein untergehaltenes Gläschen abfliessen und saugt den letzten Rest durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit. Man muss während der Arbeit stets darauf achten, dass der Hahn gasdicht schliesst, was durch Einfetten

mit Vaselin erreicht wird, doch muss man sich hüten, dasselbe zur Vermeidung von Schaumbildung mit der Säure in Berührung zu bringen. Um ein Lockern des Hahnschlüssels zu umgehen, binde man denselben mit dünnem Kupferdraht an der Einschnürung des Bechers fest, ohne natürlich die Drehbarkeit zu hemmen. Das gefundene Volum NO reducirt man nach den von Lunge berechneten Tabellen [1]) auf 0° und 760 mm und findet dann die demselben entsprechenden Mengen der verschiedenen Stickstoffverbindungen nach nebenstehender Tabelle, worin die Spalte a. Milligramme, die Spalte b. Gewichtsprocente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Bé. bedeutet.

(Lunge's Reductionsapparat.) Angeregt durch das Vorgehen von Allen [2]) und von Kreusler [3]) wendet Lunge jetzt neben dem eigentlichen Nitrometer einen zweiten etwas abgeänderten Apparat als Reductionsapparat [4]) von Gasvolumen für Temperatur und Druck an, wodurch die Ablesungen am Thermometer und Barometer und die Reductionstabellen entbehrlich gemacht werden. Wir nehmen Abstand von dem Abdrucke der letzteren und theilen nachstehend die Anwendungsweise des Reductionsapparates mit.

Fig. 169.



Statt des cylindrischen Messrohres wählt man für dieses ein solches mit kugelförmiger Erweiterung unterhalb des Hahnes. Die Theilung desselben geht von 100 bis 140 ccm. Man füllt dasselbe ein- für allemal durch Senken des Niveaurohres bei offenem Hahne mit atmosphärischer Luft bis zu der Grenze, dass nach Reduction auf 0° und 760 mm Druck das Volumen genau 100 ccm sein müsste, worauf man den Hahn schliesst. Zu berücksichtigen ist noch, dass man bei der Analyse der Nitrose über concentrirter Schwefelsäure abliest, also trockenes Gas eingeschlossen hat. Man würde also für den speciellen Fall auch den Reductionsapparat mit trockener Luft füllen müssen. Um aber den einmal hergerichteten Apparat auch gleich für andere Fälle benutzen zu können, bei denen sich das Gas in feuchtem Zustande befindet, wird in das Messrohr des Reductionsapparates sowie auf das Quecksilber im Niveaurohre eine kleine Menge Wasser eingeführt. Will man nun die Correction für feuchte Gase ausführen, so stellt man die Quecksilberkuppen auf gleiche Höhe ein und liest am

[1]) Siehe Lunge, Sodaindustrie 2, 922 ff. und Taschenbuch f. Sodafabr. S. 28 ff.

[2]) Journ. of the Society of Chemical Industry, März 1885, p. 178 ff.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 29.

[4]) Unabhängig von Lunge hat Cl. Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2533, die Kreusler'sche Idee verwirklicht.

Tabelle zur Umrechnung der im Nitrometer gefundenen Cubikcentimeter Stickoxydgases auf Stickstoffverbindungen.

Spalte b. zeigt an Gewichtsprocente bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Bé.

ccm NO	N		NO		N_2O_3		HNO_3		Salpetersäure von 36° Bé.		Salpetersäure von 40° Bé.		$NaNO_3$		ccm NO
	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	a. mg	b. Gew.-Proc.	
1	0,627	0,0366	1,343	0,0785	1,701	0,0995	2,417	0,1413	4,569	0,2671	3,917	0,2290	3,805	0,2225	1
2	1,254	0,0732	2,686	0,1570	3,402	0,1990	4,834	0,2826	9,138	0,5342	7,834	0,458	7,610	0,4450	2
3	1,881	0,1098	4,029	0,2355	5,103	0,2985	7,251	0,4239	13,707	0,8013	11,751	0,687	11,415	0,6675	3
4	2,508	0,1464	5,372	0,3140	6,804	0,3980	9,668	0,5652	18,276	1,0648	15,668	0,916	15,220	0,8900	4
5	3,135	0,1830	6,715	0,3925	8,506	0,4975	12,085	0,7065	22,845	1,3355	19,585	1,145	19,025	1,1125	5
6	3,762	0,2196	8,058	0,4710	10,206	0,5970	14,502	0,8478	27,414	1,6026	23,502	1,374	22,830	1,3350	6
7	4,389	0,2562	9,401	0,5495	11,907	0,6965	16,919	0,9891	31,983	1,8697	27,419	1,603	26,635	1,5575	7
8	5,016	0,2928	10,744	0,6280	13,608	0,7960	19,336	1,1304	36,552	2,1368	31,336	1,832	30,440	1,7800	8
9	5,643	0,3294	12,087	0,7065	15,309	0,8955	21,753	1,2717	41,121	2,4039	35,253	2,061	34,245	2,0025	9

Wasser-Meniscus ab. Handelt es sich jedoch um trockene Gase (wie bei der Untersuchung der Nitrose), so stellt man das äussere Quecksilberniveau um so viel höher, als dem Feuchtigkeitszustande der Luft für die betreffende Temperatur entspricht, also:

für 10° bis	9,1 mm	für 18° bis	15,3 mm
„ 11° „	9,7 „	„ 19° „	16,3 „
„ 12° „	10,4 „	„ 20° „	17,4 „
„ 13° „	11,1 „	„ 21° „	18,5 „
„ 14° „	11,9 „	„ 22° „	19,6 „
„ 15° „	12,7 „	„ 23° „	20,9 „
„ 16° „	13,5 „	„ 24° „	22,2 „
„ 17° „	14,4 „	„ 25° „	23,5 „

Wenn der Hahn gut eingefettet war, bleibt die Luft im Messrohre völlig unverändert. Man kann sich jeder Zeit durch eine neue Beobachtung davon überzeugen und eventuell eine Correction anbringen. Zur grösseren Sicherheit gegen Undichtheit des Hahnes mag man in den Becher des Nitrometers etwas Quecksilber oder Wasser eingiessen.

Behufs Reduction eines im Nitrometer gefundenen Gasvolumens wird dasselbe mit 100 multiplicirt und mit dem am Reductionsinstrument nach Einstellung des Quecksilberniveaus gefundenen Luftvolum dividirt. Das Ergebnis ist das gesuchte Gasvolum bei 0° und 760 mm Druck.

b) Mactear's Ammoniakmethode[1]). Man bringt ungefähr 30 g mit Soda gut ausgekochte Eisenfeilspäne, 100 g granulirtes Zink, 50 g Aetznatron, 100 ccm Wasser mit der zu untersuchenden, vorher mit Alkali neutralisirten Nitrose in einen Kolben, der dann in einem Chlorcalciumbade so lange erhitzt wird, bis der Inhalt zur Trockne gekommen ist. Dieser Kolben ist mit einem kleineren, gleichfalls erwärmten Waschkolben und darauf folgend mit zwei Absorptionsgefässen verbunden, von denen das erste gekühlt wird, und welche 50 ccm $^1/_5$-Normalschwefelsäure enthalten. Man titrirt mit $^1/_5$-Normalalkali zurück. Die Lösung wird nun mit einem gemessenen Ueberschuss von Normalalkali, bis alles Ammoniak entwichen ist, gekocht, worauf man mit Normalsäure zurücktitrirt.

3) *Bestimmung von Salpetersäure neben Salpetrigsäure (bezw. Stickstoffsäuren in Summa).* Nach Bestimmung der Salpetrigsäure mit Halbnormalchamäleon[2]) setzt man zu der hierbei erhaltenen

---

[1]) Chem. News 41, 16, 43, 52, 67.

[2]) Wir wollen nicht unterlassen, hier die neuerdings (Chem. Ind. 1885, S. 167) von Lunge mitgetheilte, sehr interessante Anwendung des Nitrometers zur Titerstellung der Chamäleonlösung ohne Wage, Gewicht oder Normalsubstanz zu erwähnen. Man bedient sich dabei eines etwas abgeänderten Apparates; die Abwärtskrümmung an der Hahnschlüsselverlängerung fehlt, über letztere ist ein kurzes Stück eines stark-

Lösung ein bestimmtes Volum Ferrosulfatlösung, kocht bei Luftabschluss und titrirt mit Chamäleon zurück, und zwar verfährt man hierbei ebenso, wie bei der Bestimmung der Stickstoffsäuren in den Bleikammergasen (S. 704) angegeben ist.

---

wandigen Kautschukrohres gesteckt, welches andererseits ein kleines dickwandiges Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt vermittelst Knierohr und Kautschukpfropfen so trägt, dass es sich noch leicht hin und her bewegen lässt. Die nebenstehende Abbildung stellt die Einrichtung dar. Die freie Kautschukfläche, durch welche Gasdiffusion stattfinden könnte, wird dadurch auf ein Geringes beschränkt; auch kann man den Schlauch äusserlich firnissen. In dem Kölbchen befindet sich ein ca. 5 ccm haltendes, unten geschlossenes Glasröhrchen, an das zum leichteren Einsetzen und Herausnehmen eine Schlinge von Platindraht angeschmolzen ist. Das Verfahren beruht nun auf der Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von H_2SO_4, und Messen des ausgeschiedenen Sauerstoffs:

Fig. 170.

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O.$$

(Diese Zersetzung ist zuerst von Allen zur Analyse des Wasserstoffsuperoxydes angewendet. Die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs kommt auf Rechnung des Chamäleons und wird dessen Wirkungsweise im Nitrometer sofort in Sauerstoff ausgedrückt erhalten, wenn man das abgemessene und reducirte Volumen durch 2 dividirt.)

Die Ausführung der Untersuchung erfolgt in der Weise, dass man mittelst einer sehr genauen Pipette 3 ccm Chamäleonlösung in das im Kölbchen stehende Röhrchen bringt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt und einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd von beliebigem Gehalte in das Kölbchen selbst giesst, nachdem man das Nitrometer durch Heben des Niveaurohres bis dicht unter den Hahn oder einen anderen bestimmten Punkt mit Quecksilber gefüllt hat. (Lunge empfiehlt auf 1 ccm einzustellen, weil dann jede Gefahr eines Zurücksteigens von Quecksilber in das Kölbchen ausgeschlossen ist; von dem später abgelesenen Gasvolum ist dann selbstredend 1 ccm abzuziehen.)

Sobald nun das Kölbchen mit dem das Chamäleon enthaltenden Röhrchen auf den Pfropfen gesteckt ist, verbindet man dasselbe mit dem Inneren des Nitrometers durch Drehung des Hahnes um 180°, wobei die Drehung des Schlüssels innerhalb des Schlauches stattfinden muss, damit das Kölbchen in derselben Stellung bleibt. Jetzt rückt man das Niveaurohr bis ungefähr an die Stelle, welche es später einnehmen wird, dreht das Kölbchen so, dass der Inhalt des Röhrchens ausfliesst und schüttelt, wobei man stets mit der anderen Hand den Hahn festhält, damit er nicht seine Stellung ändert. Die Zersetzung geht dabei in wenigen Secunden ohne erhebliche Wärmeentwickelung vor sich, so dass nach kurzer Zeit das Gasvolum constant wird. Die völlige Entfärbung der Flüssigkeit zeigt an, dass die Zersetzung beendet ist und ob der nöthige Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden war. Wenn nach wiederholtem Schütteln sich das Niveau des Quecksilbers im Messrohre nicht mehr ändert, so hält man inne und lässt auf Zimmertemperatur erkalten. Man stellt dann das Niveau des Quecksilbers in beiden Röhren gleich, liest das Gasvolumen ab,

Erzeugniss. Schwefelsäure. 1) *Prüfung auf Verunreinigungen und deren Bestimmung.* a) Nachweis kleiner Mengen Stickstoffsäuren. Dieselben werden an der blauen Färbung erkannt, welche Stickstoff-Sauerstoffverbindungen enthaltende Schwefelsäure mit Diphenylaminlösung hervorbringt. Man löst ein wenig Diphenylamin [1]) in etwa der 100-fachen Menge Schwefelsäure, welche man nöthigenfalls durch Kochen mit Ammonsulfat von Stickstoffsäuren befreit und mit etwa $^1/_{10}$ Volum Wasser versetzt hat, giesst einen kleinen Theil derselben in ein Spitzgläschen und lässt circa 1 ccm Diphenylaminlösung so hinzufliessen, dass sich die Schichten nur allmälig mischen. (Ist die Diphenylaminlösung schwerer als die zu prüfende Säure, so verfährt man umgekehrt.) Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren geben sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kund.

* b) Bestimmung des Bleies. Man verdünnt die zu prüfende Säure, falls sie concentrirt ist, mit dem gleichen Volum Wasser und dem doppelten Volum Alkohol, lässt einige Zeit stehen, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag von $PbSO_4$ ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht im Porcellantiegel, wobei das Filter möglichst vom Niederschlag befreit werden muss: 1 g $PbSO_4$ = 0,68317 g Pb.

* c) Bestimmung des Eisens. Man kocht die Säure mit einem Tropfen Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser, lässt erkalten und setzt Rhodankaliumlösung hinzu; eine entstehende rothe Färbung zeigt Eisen an. Sollte eine quantitative Bestimmung des Eisens gewünscht werden, so geschieht dieselbe in der Weise, dass man eine Probe der Säure (50 ccm) mit einem Stückchen reinen Zinks erwärmt, die Lösung vom Zink abzieht, abkühlen lässt und mit Chamäleonlösung titrirt. (Man wird hierzu am besten eine durch zehnfaches Verdünnen der Halbnormallösung dargestellte Chamäleonlösung nehmen, welche pro Cubikcentimeter 0,0028 g Fe anzeigt.)

d) Bestimmung des Arsens. Man verdünnt die Säure mit dem gleichen Volum Wasser, leitet einige Zeit Schwefeldioxyd hindurch, um Arsensäure zu reduciren, vertreibt den Ueberschuss der Schwefligsäure durch Kohlendioxyd und fällt unter mässigem Erwärmen durch mehr-

---

und reducirt dasselbe auf 0° und 760 mm Druck mittelst des oben beschriebenen Reductionsapparates. Die Anzahl der erhaltenen Cubikcentimeter ergiebt nach Division durch 2 und durch die Anzahl Cubikcentimeter der angewandten Chamäleonlösung (also im vorliegenden Falle durch 2 × 3) und nach Multiplication mit dem Gewicht des Sauerstoffs (bei Halbnormalchamäleon $= \frac{5{,}58 \text{ ccm} \times 0{,}0014333}{2} = 0{,}004$ g O) die einem Cubikcentimeter der Titrirflüssigkeit entsprechende Menge Sauerstoff in Gramm.

Die Resultate sind nach gefl. Privatmittheilung des Herrn Prof. Lunge sehr genau und in kürzester Zeit zu erhalten.

[1]) Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Vor dem Filtriren durch ein gewogenes Filter vertreibt man den Schwefelwasserstoff und verfährt mit dem Niederschlage im Uebrigen, wie bei der Arsenbestimmung im Schwefelkies S. 693 angegeben ist.

R. Kissling[1]) bestimmt die Arsenigsäure durch Titration mit Jodlösung, nachdem zuvor die etwa vorhandene Arsensäure durch Schwefligsäure in Arsenigsäure übergeführt und nach völligem Austreiben des Ueberschusses der letzteren mit Natriumcarbonat die Flüssigkeit genau neutralisirt worden und etwas Bicarbonat hinzugefügt ist.

2) * *Bestimmung der Schwefelsäure.* a) Acidimetrische. Dieselbe geschieht durch Titriren einer gemessenen Menge mit Normalnatronlauge. Die Resultate werden stets in Gewichtsprocenten von Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4, ausgedrückt. — Man bestimmt das Volumgewicht (x) der Säure (bei Anwendung eines Baumé'schen Aräometers ist das Gewicht nach der folgenden Tabelle auf Volumgewicht zu reduciren), nimmt 10 ccm der Säure mit einer genauen Pipette heraus, verdünnt auf 100 ccm und entnimmt hiervon wieder 10 ccm zur Titrirung mit Normalnatron (0,031 g Na_2O pro Cubikcentimeter). Die verbrauchten Cubikcentimeter seien $= y$. Der Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat in Gewichtsprocenten ergiebt sich zu $\frac{4{,}9\,y}{x}$. (Das Normalnatron ist einerseits gestellt auf Normalsäure [0,0365 g HCl pro Cubikcentimeter], welche selbst auf chemisch reines Natriumcarbonat, das als Grundlage der Acidimetrie und Alkalimetrie dient, gestellt ist.)

b) Aräometrische Bestimmung.

Kolb's Tabelle über den Säuregehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure bei 15°.

Volumgewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twadell	Densimetergrade nach Fleischer	100 Gew.-Thle. entsprechen				1 Liter enthält in Kilogr.			
				SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°
1,000	0	—	0	0,7	0,9	1,2	1,4	0,007	0,009	0,012	0,014
1,007	1	1,4	0,7	1,5	1,9	2,4	3,0	0,015	0,019	0,024	0,030
1,014	2	2,8	1,4	2,3	2,8	3,6	4,5	0,023	0,028	0,036	0,045
1,022	3	4,4	2,2	3,1	3,8	4,9	6,1	0,032	0,039	0,050	0,062
1,029	4	5,6	2,9	3,9	4,8	6,1	7,7	0,040	0,049	0,063	0,078

[1]) Chem. Ind. (1886) 9, 137.

Volum-Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddell	Densimetergrade nach Fleischer	100 Gew.-Thle. entsprechen				1 Liter enthält in Kilogr.			
				SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°
1,037	5	7,4	3,7	4,7	5,8	7,4	9,3	0,049	0,060	0,077	0,096
1,045	6	9,0	4,5	5,6	6,8	8,7	10,9	0,059	0,071	0,091	0,114
1,052	7	10,4	5,2	6,4	7,8	10,0	12,5	0,067	0,082	0,105	0,131
1,060	8	12	6	7,2	8,8	11,3	14,0	0,076	0,093	0,120	0,149
1,067	9	13,4	6,7	8,0	9,8	12,6	15,7	0,085	0,105	0,134	0,168
1,075	10	15,0	7,5	8,8	10,8	13,8	17,3	0,095	0,116	0,148	0,186
1,083	11	16,6	8,3	9,7	11,9	15,3	19,0	0,105	0,129	0,165	0,206
1,091	12	18,2	9,1	10,6	13,0	16,7	20,8	0,116	0,142	0,182	0,227
1,100	13	20	10	11,5	14,1	18,1	22,6	0,126	0,155	0,199	0,248
1,108	14	21,6	10,8	12,4	15,2	19,5	24,3	0,137	0,168	0,216	0,268
1,116	15	23,2	11,6	13,2	16,2	20,7	25,9	0,147	0,181	0,231	0,290
1,125	16	25,0	12,5	14,1	17,3	22,2	27,1	0,159	0,195	0,250	0,312
1,134	17	26,8	13,4	15,1	18,5	23,7	29,6	0,172	0,210	0,269	0,336
1,142	18	28,4	14,2	16,0	19,6	25,1	31,4	0,183	0,224	0,287	0,359
1,152	19	30,4	15,2	17,0	20,8	26,6	33,3	0,196	0,239	0,306	0,383
1,162	20	32,4	16,2	18,0	22,2	28,4	35,3	0,209	0,258	0,330	0,413
1,171	21	34,2	17,1	19,0	23,3	29,8	37,3	0,222	0,273	0,349	0,437
1,180	22	36,0	18	20,0	24,5	31,4	39,3	0,236	0,289	0,370	0,463
1,190	23	38,0	19	21,1	25,8	33,0	41,3	0,251	0,307	0,393	0,491
1,200	24	40,0	20	22,1	27,1	34,7	43,4	0,265	0,325	0,416	0,520
1,210	25	42,0	21	23,2	28,4	36,4	45,4	0,281	0,344	0,440	0,550
1,220	26	44	22	24,2	29,6	37,9	47,4	0,295	0,361	0,463	0,579
1,231	27	46,2	23,1	25,3	31,0	39,7	49,5	0,311	0,382	0,489	0,610
1,241	28	48,2	24,1	26,3	32,2	41,2	51,5	0,326	0,400	0,511	0,639
1,252	29	50,4	25,2	27,3	33,4	42,8	53,5	0,342	0,418	0,536	0,670
1,263	30	52,6	26,3	28,3	34,7	44,4	55,5	0,357	0,438	0,561	0,702
1,274	31	54 8	27,4	29,4	36,0	46,1	57,6	0,374	0,459	0,587	0,735
1,285	32	57,0	28,5	30,5	37.4	47,9	59,9	0,392	0,481	0,616	0,769
1,297	33	59,4	29,7	31,7	38,8	49,7	62,1	0,411	0,503	0,645	0,805
1,308	34	61,6	30,8	32,8	40,2	51,5	64,3	0,429	0,526	0,674	0,841
1,320	35	64,0	32,0	33,9	41,6	53,3	66,6	0,447	0,549	0,704	0,878
1,332	36	66,4	33,2	35,1	43,0	55,1	68,8	0,468	0,573	0,734	0,917

Volum-Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddell	Denaimetergrade nach Fleischer	100 Gew.-Thle. entsprechen				1 Liter enthält in Kilogr.			
				SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°	SO_3	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 50°
1,345	37	69,0	34,5	36,2	44,4	56,9	71,0	0,487	0,597	0,765	0,955
1,357	38	71,4	35,7	37,2	45,5	58,3	72,8	0,505	0,617	0,791	0,987
1,370	39	74,0	37,0	38,3	46,9	60,0	75,0	0,525	0,642	0,822	1,027
1,383	40	76,6	38,3	39,5	48,3	61,9	77,3	0,546	0,668	0,856	1,069
1,397	41	79,4	39,7	40,7	49,8	63,8	79,7	0,569	0,696	0,891	1,117
1,410	42	82,0	41,0	41,8	51,2	65,6	82,0	0,589	0,722	0,925	1,155
1,424	43	84,8	42,4	42,9	52,6	67,4	84,2	0,611	0,749	0,960	1,198
1,438	44	87,6	43,8	44,1	54,0	69,1	86,4	0,634	0,777	0,994	1,243
1,453	45	90,6	45,3	45,2	55,4	70,9	88,6	0,657	0,805	1,030	1,288
1,468	46	93,6	46,8	46,4	56,9	72,9	91,0	0,681	0,835	1,070	1,336
1,483	47	96,6	48,3	47,6	58,3	74,7	93,3	0,706	0,864	1,108	1,382
1,498	48	99,6	49,3	48,7	59,6	76,3	95,4	0,730	0,893	1,143	1,429
1,514	49	102,8	51,4	49,8	61,0	78,1	97,6	0,754	0,923	1,182	1,477
1,530	50	106,0	53,0	51,0	62,5	80,0	100,0	0,780	0,956	1,224	1,530
1,540	51	108,0	54,0	52,2	64,0	82,0	102,4	0,807	0,990	1,268	1,584
1,563	52	112,6	56,3	53,5	65,5	83,9	104,8	0,836	1,024	1,311	1,638
1,580	53	116,0	58,0	54,9	67,0	85,8	107,2	0,867	1,059	1,355	1,694
1,597	54	119,4	59,7	56,0	68,6	87,8	109,7	0,894	1,095	1,402	1,752
1,615	55	123,0	61,5	57,1	70,0	89,6	112,0	0,922	1,131	1,447	1,809
1,634	56	126,4	63,4	58,4	71,6	91,7	114,6	0,954	1,170	1,499	1,872
1,652	57	130,4	65,2	59,7	73,2	93,7	117,1	0,986	1,210	1,548	1,936
1,671	58	134,2	67,1	61,0	74,7	95,7	119,5	1,019	1,248	1,599	1,997
1,691	59	138,2	69,1	62,4	76,4	97,8	122,2	1,055	1,292	1,654	2,067
1,711	60	142,2	71,1	63,8	78,1	100,0	125,0	1,092	1,336	1,711	2,138
1,732	61	146,4	73,2	65,2	79,9	102,3	127,8	1,129	1,384	1,772	2,214
1,753	62	150,6	75,3	66,7	81,7	104,6	130,7	1,169	1,432	1,838	2,294
1,774	63	154,8	77,4	68,7	84,1	107,7	134,0	1,219	1,492	1,911	2,387
1,796	64	159,2	79,6	70,6	86,5	110,8	138,0	1,268	1,554	1,990	2,486
1,819	65	163,8	81,9	73,2	89,7	114,8	143,5	1,332	1,632	2,088	2,611
1,842	66	168,4	84,2								

Volumgewichte höchst concentrirter Schwefelsäure bei 15° C. (nach Lunge und Naef).

(Die Volumgewichte sind auf Wasser von 4° und luftleeren Raum bezogen, daher ist 66° Bé. = 1,840 gesetzt.)

Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Procent H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Grade Baumé
90	1,8185	65,1	*95,97	1,8406	
*90,20	1,8195		96	1,8406	66,0
91	1,8241	65,4	97	1,8410	
*91,48	1,8271		*97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
92,83	1,8334		*98,39	1,8406 [1])	
93	1,8339	65,8	*98,66	1,8409 [2])	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
*94,84	1,8387		*99,47	1,8395	
95	1,8390	66,0	*100,00	1,8384	

Die mit * bezeichneten Werthe sind direct durch das Experiment gefunden, die anderen sind interpolirt.

*Veränderung des spec. Gewichts für ± 1° Temperaturunterschied [3]):

von 1,000 bis 1,170 = 0,0006
„ 1,170 „ 1,450 = 0,0007
„ 1,450 „ 1,580 = 0,0008
„ 1,580 „ 1,750 = 0,0009
„ 1,750 „ 1,820 = 0,0010
„ 1,820 „ 1,840 = 0,0008 [4]).

von 0° Bé. bis 30° Bé. = 0,07° Bé.
„ 30° „ „ 45° „ = 0,06° „
„ 45° „ „ 65° „ = 0,05° „
„ 65° „ „ 66° „ = 0,04° „ [4]).

Tabelle der Aräometerscalen. Zusammenstellung der Grade des ursprünglichen Baumé-Aräometers (nach Gerlach), der des rationellen nach Kolb und der (in England allgemein gebräuchlichen) nach Twaddell, sowie der in neuerer Zeit zur Verwendung gelangten Densimetergrade nach Fleischer.

---

[1]) Erhalten durch Mischen von 95proc. Säure mit rauchender Säure.

[2]) Erhalten durch directes Eindampfen von 95proc. Säure auf ein Drittel des Volumens.

[3]) Durchschnittswerthe ermittelt aus der Reductionstabelle in Lunge's Taschenbuch S. 102 ff.

[4]) Nach Ermittelungen der chemischen Fabrik Griesheim.

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddell's Aräometer	Densimeter nach Fleischer [1])
1	1,0068	1,007	1,005	1,010
2	1,0138	1,014	1,010	1,020
3	1,0208	1,022	1,015	1,030
4	1,0280	1,029	1,020	1,040
5	1,0353	1,037	1,025	1,050
6	1,0426	1,045	1,030	1,060
7	1,0501	1,052	1,035	1,070
8	1,0576	1,060	1,040	1,080
9	1,0653	1,067	1,045	1,090
10	1,0731	1,075	1,050	1,100
11	1,0810	1,083	1,055	1,110
12	1,0890	1,091	1,060	1,120
13	1,0972	1,100	1,065	1,130
14	1,1054	1,108	1,070	1,140
15	1,1138	1,116	1,075	1,150
16	1,1224	1,125	1,080	1,160
17	1,1310	1,134	1,085	1,170
18	1,1398	1,142	1,090	1,180
19	1,1487	1,152	1,095	1,190
20	1,1578	1,162	1,100	1,200
21	1,1670	1,171	1,105	1,210
22	1,1763	1,180	1,110	1,220
23	1,1858	1,190	1,115	1,230
24	1,1955	1,200	1,120	1,240
25	1,2053	1,210	1,125	1,250
26	1,2153	1,220	1,130	1,260
27	1,2254	1,231	1,135	1,270
28	1,2357	1,241	1,140	1,280
29	1,2462	1,252	1,145	1,290
30	1,2569	1,263	1,150	1,300
31	1,2677	1,274	1,155	1,310
32	1,2788	1,285	1,160	1,320

[1]) Unter Anderen von Primavesi (Magdeburg) und Geissler's Nachfolger (Bonn) zu beziehen.

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Rationelles Aräometer $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$	Twaddell's Aräometer	Densimeter nach Fleischer
33	1,2901	1,297	1,165	1,330
34	1,3015	1,308	1,170	1,340
35	1,3131	1,320	1,175	1,350
36	1,3250	1,332	1,180	1,360
37	1,3370	1,345	1,185	1,370
38	1,3494	1,357	1,190	1,380
39	1,3619	1,370	1,195	1,390
40	1,3746	1,383	1,200	1,400
41	1,3876	1,397	1,205	1,410
42	1,4009	1,410	1,210	1,420
43	1,4143	1,424	1,215	1,430
44	1,4281	1,438	1,220	1,440
45	1,4421	1,453	1,225	1,450
46	1,4564	1,468	1,230	1,460
47	1,4710	1,483	1,235	1,470
48	1,4860	1,498	1,240	1,480
49	1,5012	1,514	1,245	1,490
50	1,5167	1,530	1,250	1,500
51	1,5325	1,540	1,255	1,510
52	1,5487	1,563	1,260	1,520
53	1,5652	1,580	1,265	1,530
54	1,5820	1,597	1,270	1,540
55	1,5993	1,615	1,275	1,550
56	1,6169	1,634	1,280	1,560
57	1,6349	1,652	1,285	1,570
58	1,6533	1,671	1,290	1,580
59	1,6721	1,691	1,295	1,590
60	1,6914	1,711	1,300	1,600
61	1,7111	1,732	1,305	1,610
62	1,7313	1,753	1,310	1,620
63	1,7520	1,774	1,315	1,630
64	1,7731	1,796	1,320	1,640
65	1,7948	1,819	1,325	1,650
66	1,8171	1,842	1,330	1,660
67	1,8398	—	1,335	1,670

Grade	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Twaddell's Aräometer	Densimeter nach Fleischer
68	1,8632	1,340	1,680
69	1,8871	1,345	1,690
70	1,9117	1,350	1,700
71	1,9370	1,355	1,710
72	1,9629	1,360	1,720
73	1,9895	1,365	1,730
74	2,0167	1,370	1,740
75	2,0449	1,375	1,750
76	—	1,380	1,760
77	—	1,385	1,770
78	—	1,390	1,780
79	—	1,395	1,790
80	—	1,400	1,800
81	—	1,405	1,810
82	—	1,410	1,820
83	—	1,415	1,830
84	—	1,420	1,840
85	—	1,425	—
86	—	1,430	—
87	—	1,435	—
88	—	1,440	—
89	—	1,445	—
90	—	1,450	—
91	—	1,455	—
92	—	1,460	—
93	—	1,465	—
94	—	1,470	—
95	—	1,475	—
96	—	1,480	—
97	—	1,485	—
98	—	1,490	—
99	—	1,495	—
100	—	1,500	—
101	—	1,505	—
102	—	1,510	—

Grade	Twaddell's Aräometer	Grade	Twaddell's Aräometer	Grade	Twaddell's Aräometer
103	1,515	126	1,630	149	1,745
104	1,520	127	1,635	150	1,750
105	1,525	128	1,640	151	1,755
106	1,530	129	1,645	152	1,760
107	1,535	130	1,650	153	1,765
108	1,540	131	1,655	154	1,770
109	1,545	132	1,660	155	1,775
110	1,550	133	1,665	156	1,780
111	1,555	134	1,670	157	1,785
112	1,560	135	1,675	158	1,790
113	1,565	136	1,680	159	1,795
114	1,570	137	1,685	160	1,800
115	1,575	138	1,690	161	1,805
116	1,580	139	1,695	162	1,810
117	1,585	140	1,700	163	1,815
118	1,590	141	1,705	164	1,820
119	1,595	142	1,710	165	1,825
120	1,600	143	1,715	166	1,830
121	1,605	144	1,720	167	1,835
122	1,610	145	1,725	168	1,840
123	1,615	146	1,730	169	1,845
124	1,620	147	1,735	170	1,850
125	1,625	148	1,740		

2) Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum, Vitriolöl).

Gehaltsbestimmung. — Die rauchende Schwefelsäure kommt als eine Lösung von Pyroschwefelsäure in gewöhnlicher (englischer), in neuerer Zeit auch in starrer Form als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel. Das flüssige Oleum wird (da man nach dem specifischen Gewichte verkauft) häufig mit Glaubersalz verfälscht. Es enthält natürlich ausserdem alle die Verunreinigungen, welche in der bei der Fabrikation vorgelegten gewöhnlichen Schwefelsäure vorhanden waren. Wir theilen im Folgenden eine (von Herrn Prof. Gnehm gelieferte)

Tabelle mit, in der sich mit Hülfe des durch Titration (oder auf gewichtsanalytischem Wege) gefundenen Werthes der Gehalt an Trioxyd ablesen lässt.

Fürstenau[1]) hat eine ähnliche, aber nicht so ausführliche Tabelle entwickelt und mitgetheilt.

Gehaltstabelle der rauchenden Schwefelsäure nach Gnehm.

Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gew.-Thln.		Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gew.-Thln.	
	H_2SO_4	SO_3		H_2SO_4	SO_3
81,6326	100	0	86,4081	74	26
81,8163	99	1	86,5918	73	27
82,0000	98	2	86,7755	72	28
82,1836	97	3	86,9591	71	92
82,3674	96	4	87,1428	70	30
82,5510	95	5	87,3265	69	31
82,7346	94	6	87,5102	68	32
82,9183	93	7	87,6938	67	33
83,1020	92	8	87,8775	66	34
83,2857	91	9	88,0612	65	35
83,4693	90	10	88,2448	64	36
83,6530	89	11	88,4285	63	37
83,8367	88	12	88,6122	62	38
84,0204	87	13	88,7959	61	39
84,2040	86	14	88,9795	60	40
84,3877	85	15	89,1632	59	41
84,5714	84	16	89,3469	58	42
84,7551	83	17	89,5306	57	43
84,9387	82	18	89,7142	56	44
85,1224	81	19	89,8979	55	45
85,3061	80	20	90,0816	54	46
85,4897	79	21	90,2653	53	47
85,6734	78	22	90,4489	52	48
85,8571	77	23	90,6326	51	49
86,0408	76	24	90,8163	50	50
86,2244	75	25	91,0000	49	51

[1]) Chem. Ztg. 1880, S. 10.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gew.-Thln.		Durch Titration als SO_3 gefunden	Das Oleum enthält in 100 Gew.-Thln.	
	H_2SO_4	SO_3		H_2SO_4	SO_3
91,1836	48	52	95,7755	23	77
91,3673	47	53	95,9591	22	78
91,5510	46	54	96,1428	21	79
91,7346	45	55	96,3265	20	80
91,9183	44	56	96,5102	19	81
92,1020	43	57	96,6938	18	82
92,2857	42	58	96,8775	17	83
92,4693	41	59	97,0612	16	84
92,6530	40	60	97,2448	15	85
92,8367	39	61	97,4285	14	86
93,0204	38	62	97,6122	13	87
93,2040	37	63	97,7959	12	88
93,3877	36	64	97,9795	11	89
93,5714	35	65	98,1632	10	90
93,7551	34	66	98,3469	9	91
93,9387	33	67	98,5306	8	92
94,1224	32	68	98,7142	7	93
94,3061	31	69	98,8979	6	94
94,4897	30	70	99,0816	5	95
94,6734	29	71	99,2653	4	96
94,8571	28	72	99,4489	3	97
95,0408	27	73	99,6326	2	98
95,2244	26	74	99,8163	1	99
95,4081	25	75	100	0	100
95,5918	24	76			

Nachstehende — Lunge's Taschenbuch, S. 112, entnommene — Tabelle, durch welche Cl. Winkler die von ihm in der Chem. Ind. 1882, S. 197 veröffentlichte und nur als vorläufige bezeichnete ersetzt hat, ist nur zur Benutzung bei der Betriebsführung, nicht für Handelszwecke bestimmt, weil die Angabe des specifischen Gewichtes durchaus nicht immer den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure gewährleistet und z. B. bei den gerade unterhalb des Monohydrates liegenden Concentrationsgraden vollkommen im Stiche lässt. Die Tabelle bezieht sich nicht auf chemisch reine, sondern auf Handelssäuren.

Tabelle über Dichtigkeit und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen von Cl. Winkler.

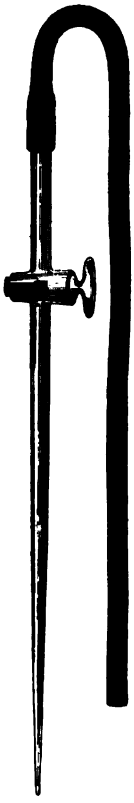
Dichtigkeit bei					Gehalt an SO_3 in Procenten
15°	20°	25°	30°	35°	
1,8417	1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	76,67
1,8427	1,8378	1,8333	1,8295	1,8249	77,49
1,8428	1,8388	1,8351	1,8302	1,8255	78,34
1,8437	1,8390	1,8346	1,8300	1,8257	79,04
1,8427	1,8386	1,8351	1,8297	1,8250	79,99
1,8420	1,8372	1,8326	1,8281	1,8234	80,46
1,8398	1,8350	1,8305	1,8263	1,8218	80,94
1,8446	1,8400	1,8353	1,8307	1,8262	81,37
1,8509	1,8466	1,8418	1,8371	1,8324	81,91
1,8571	1,8522	1,8476	1,8432	1,8385	82,17
1,8697	1,8647	1,8595	1,8545	1,8498	82,94
1,8790	1,8742	1,8687	1,8640	1,8592	83,25
1,8875	1,8823	1,8767	1,8713	1,8661	83,84
1,8942	1,8888	1,8833	1,8775	1,8722	84,12
1,8990	1,8940	1,8890	1,8830	1,8772	84,33
1,9034	1,8984	1,8930	1,8874	1,8820	84,67
1,9072	1,9021	1,8950	1,8900	1,8845	84,82
1,9095	1,9042	1,8986	1,8932	1,8866	84,99
1,9121	1,9053	1,8993	1,8948	1,8892	85,14
1,9250	1,9193	1,9135	1,9082	1,9023	85,54
1,9290	1,9236	1,9183	1,9129	1,9073	85,68
1,9368	1,9310	1,9250	1,9187	1,9122	85,88
1,9447	1,9392	1,9334	1,9279	1,9222	86,51
1,9520	1,9465	1,9402	1,9338	1,9278	86,72
1,9584	1,9528	1,9466	1,9406	1,9340	87,03
1,9632	1,9573	1,9516	1,9457	1,9398	87,46
kryst.	kryst.	1,9740	1,9666	1,9740	88,00

* Zur Bestimmung des Gehaltes auf acidimetrischem Wege bedient man sich des folgenden Verfahrens [1]). Man saugt 3 bis 5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine dünnwandige, an beiden Seiten zu capillaren Röhrchen auslaufende Kugelröhre von etwa 2 cm Durchmesser, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt

[1]) Lunge's Taschenbuch, S. 119.

sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hülfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen ein dicht schliessender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein partielles Vacuum her, schliesst den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eins der capillaren Enden der Wiegekugel und lässt nun durch Oeffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten. Nach dem Reinigen schmilzt man eins der capillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Capillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maasse statt) und wägt. Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird und in welchem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Capillarrohr nach und spült schliesslich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus.

Fig. 171.



Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht, von denen je 50 ccm zur Titrirung verwendet werden. Diese erfolgt mit $^1/_5$-Normalnatronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Methylorange als Indicator. Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titriren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Eine bequemere Ansaugungs- und Abwägungsvorrichtung ist die von Cl. Winkler angegebene Hahnröhre (Fig. 171). Der Hahn muss ohne Einfettung dicht schliessen; die Spitze muss recht gleichmässig ausgezogen sein. Man saugt den unteren Theil bis zur Hälfte oder zu zwei Dritteln voll, schliesst den Hahn, kehrt die Röhre mit der Spitze nach oben, reinigt sie aussen mit Papier und wägt in horizontaler Lage, wobei selbst bei den stärksten Säuren eine Gewichtsveränderung nicht zu befürchten ist. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in Wasser (bei sehr hochgradiger Säure oder reinem Anhydrid in eine Schicht krystallisirten, grob gestossenen, völlig neutralen Glaubersalzes) und lässt den Inhalt langsam ausfliessen. Zuletzt spritzt man von oben einen Tropfen Wasser in die Hahnröhre, lässt kurze Zeit stehen und spült nun die Röhre aus. Wenn man nur 0,5 bis 1 g Säure abgewogen hat, titrirt man lieber direct; die Resultate fallen so genauer aus als beim Verdünnen auf

grösseres Volum und Herauspipettiren. Bei grösseren Mengen verdünnt man auf ein bestimmtes Volum und verwendet einen aliquoten Theil zur Analyse.

3) Salpetersäure.

Uebersicht. Allgemeines. Rohstoffe und Erzeugnisse werden regelmässigen Prüfungen unterworfen, wenn sich dieselben mit Ausnahme der Salpeteranalyse meistens auch nur auf qualitative und aräometrische Ermittelungen beschränken.

Rohstoff. *Chilisalpeter.* In diesem ermittelt man meistens nur die Menge der fremden Bestandtheile, nämlich der Feuchtigkeit, des unlöslichen Rückstandes, der Chloride und Sulfate (die letzteren sind selten vorhanden). Die Gesammtmenge aller fremden Bestandtheile, einschliesslich der Feuchtigkeit, bezeichnet man in England als „Refractionsgrade" (ein Chilisalpeter von $3^1/_2$ Proc. Refraction enthält $96^1/_2$ Proc. reines Natriumnitrat). Will man den Gehalt an Salpeter direct bestimmen, so bedient man sich am besten des beschriebenen Verfahrens mittelst Lunge's Nitrometer für Salpeter oder der im Abschnitt „Schwefelsäure" unter Bestimmung der Stickstoffsäuren in Kammergasen (S. 704) ausführlich angegebenen Methode, welche auf Oxydation einer sauren Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt beruht.

H. Wilfarth empfiehlt[1]), den Stickstoff der Salpetersäure durch Eisenchlorür in Stickoxyd zu verwandeln und diesen in einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten titrirten Natronlauge zu absorbiren; die Methode soll alle bisher bekannten an Schnelligkeit der Ausführung und Genauigkeit übertreffen. Paul Wagener[2]) misst das aus der Salpeterprobe entbundene Stickoxyd und bestimmt den Gehalt an Natriumnitrat durch Vergleich mit der unter gleichen Verhältnissen aus reinem Natriumnitrat entwickelten Stickoxydmenge. Die Versuchsstation in Darmstadt soll diese Methode mit ausgezeichnetem Erfolge anwenden.

Schwefelsäure. Die Concentration der zur Verwendung kommenden Säure, welche nach dem beabsichtigten Gehalte des Erzeugnisses bemessen werden muss, wird aräometrisch ermittelt (S. 721).

Betrieb. Die Controle desselben besteht ausschliesslich in der Messung der aus den Condensationsapparaten ablaufenden Salpetersäure mit Hülfe des Aräometers und allenfalls in der Beobachtung der in den Austrittsröhren hinter denselben angebrachten Laternen, welche stets farblos erscheinen sollen.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1883, S. 511.
[2]) Chem. Ztg. 1883, S. 1710.

Erzeugniss. *Salpetersäure.* Der Gehalt wird acidimetrisch (s. Schwefelsäure) bestimmt oder mittelst des Aräometers nach den unten stehenden Tabellen ermittelt, unter Berücksichtigung der Temperatur und etwaiger Verunreinigungen (Schwefelsäure, Chlor, Natriumsulfat etc.).

Saures Sulfat. Dasselbe wird mit Eisenvitriollösung auf Abwesenheit von Salpeter geprüft. Ausserdem wird die freie Schwefelsäure durch Titriren mit Normalnatronlauge bestimmt. (Bei reichlicher Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde dienen die ersten auftretenden Flocken derselben als Indicator.) .

Soll der Salpetergehalt quantitativ bestimmt werden, so verfährt man wie bei der Bestimmung im Chilisalpeter: Auflösen im Hahntrichter des Nitrometers mit ganz wenig Wasser und Zersetzen mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure. Man muss das cylindrische Nitrometer für Säuren mit enger Messröhre anwenden (s. S. 714), da es sich stets nur um sehr kleine Mengen Salpetersäure handelt.

Eisenoxyd und Thonerde werden bestimmt, wie bei „Sulfat" (S. 761) angegeben ist.

Rohstoff. Chilisalpeter.

Feuchtigkeit. * 10 g eines guten Durchschnittsmusters werden bei 120 bis 130° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Unlösliches. * 10 g werden in Wasser gelöst, der Rückstand wird auf ein Filter von bekanntem Gewicht gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen. Ist viel organische Substanz vorhanden, so kann diese durch nachfolgendes Glühen bestimmt werden. Das Filtrat dient zu den folgenden Bestimmungen.

* *Natriumchlorid* wird in einem aliquoten Theil ($^1/_4$ oder $^1/_2$) des Filtrates durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung bestimmt (siehe S. 760).

Natriumsulfat findet man in einem anderen Theile durch Fällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid nach vorhergegangener Ansäuerung mit Salzsäure.

Jod wird in einem Theil des Filtrates nachgewiesen durch Reduciren der Jodsäure mit Zink, Erhitzen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod mit rosarother Farbe aufnimmt.

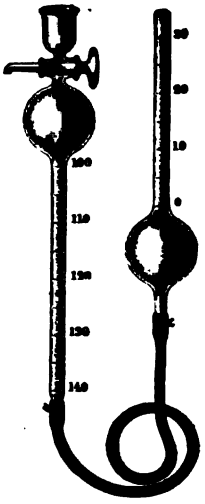
Nach H. Beckurts[1]) wird Jod, bezw. Natriumjodat im Salpeter dadurch nachgewiesen, dass man eine mit Salpetersäure angesäuerte 5 procentige Lösung mit Jodkalium-Stärkelösung versetzt. In 1 g Salpeter sollen noch 0,01 mg Jodsäure nachweisbar sein.

Natriumnitrat. * Bestimmung in Lunge's Nitrometer. Man wägt fast genau 0,35 g eines sehr gut gemischten, fein zerriebenen

[1]) Pharm. Centralhalle 1886, S. 233.

Musters in einem engen Wiegeröhrchen ab [1]), schüttelt diese Menge in das inzwischen vorgerichtete „Nitrometer für Salpeter“ (Fig. 172), indem man dieselbe möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Dabei muss der Dreiweghahn so stehen, dass seine Bohrungen weder nach oben, noch seitlich ausmünden. Man löst den Salpeter in circa 1 ccm Wasser, saugt die Lösung durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohre in das Innere des Messrohres, spült mit höchstens $^1/_2$ ccm Wasser nach und lässt nun circa 15 ccm concentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. Die Reaction wird wie bei dem gewöhnlichen Nitrometer (S. 715) durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dabei das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtigkeit des Hahnes zu vermeiden und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Darauf stellt man definitiv ein, indem man für je sieben Theilstriche der Säureschicht im Messrohre einen Theilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr hinzugiebt und liest das Gasvolum ab, überzeugt sich jedoch vorher, ob dasselbe unter dem Druck der Atmosphäre steht, indem man etwas Schwefelsäure in den Becher giesst und durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes dieselbe einfliessen lässt.

Fig. 172.



Die Correctur für Temperatur und Barometerstand wird am Reductionsinstrument (s. S. 716) abgelesen. Jeder Cubikcentimeter NO entspricht 0,003805 g $NaNO_3$, woraus der Procentgehalt leicht zu berechnen ist (s. S. 717).

Anmerkung. Man überzeuge sich, ob das Nitrometer bis zur Marke 100 genau 100 ccm fasst, indem man es umkehrt, Quecksilber bis zur Marke 100 einfüllt, dieses ablaufen lässt und wägt; das Gewicht desselben soll (auf 0^0 reducirt) 1396 g betragen. Wenn dies nicht der Fall ist, so muss man jeder Ablesung entsprechend viel zugeben oder abziehen. Dieses Verfahren liefert nach gefälliger Privatmittheilung des Herrn Prof. Lunge sehr gute Resultate und hat kürzlich einen sehr erheblichen Irrthum bei der indirecten Analyse aufgedeckt.

Betrieb und Erzeugniss. Salpetersäure.

1) *Bestimmung der Verunreinigungen einschliesslich der niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs.*

* Chlorgehalt. Man sättigt mit chlorfreier Soda bis zur Neutralität und titrirt mit Silberlösung.

---

[1]) Man muss so viel abwägen, dass das entwickelte Stickoxyd keinenfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

* Tabelle über den Gehalt der Salpetersäure bei 15° C. (Kolb).

(Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc.)

Spec. Gew.	Grade Baumé	Grade Twaddell	Grade Fleischer	100 Gewichtstheile enthalten Theile				1 Liter enthält Gramm			
				N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.
1,000	0	0	0	0,1	0,2	0,4	0,3	1	1	2	2
1,007	1	1,4	0,7	1,3	1,5	2,8	2,4	13	15	28	24
1,014	2	2,8	1,4	2,2	2,6	4,9	4,2	22	26	49	42
1,022	3	4,4	2,2	3,4	4,0	7,6	6,5	35	41	77	66
1,029	4	5,8	2,9	4,4	5,1	9,6	8,3	45	52	98	84
1,036	5	7,2	3,6	5,4	6,3	11,9	10,2	56	65	123	105
1,044	6	8,8	4,4	6,5	7,6	14,4	12,3	68	79	149	128
1,052	7	10,4	5,2	7,7	9,0	17,0	14,6	81	94	178	152
1,060	8	12,0	6,0	8,7	10,2	19,3	16,5	92	107	202	173
1,067	9	13,4	6,7	9,8	11,4	21,5	18,5	105	123	232	200
1,075	10	15,0	7,5	10,9	12,7	24,0	20,5	117	136	268	220
1,083	11	16,6	8,3	12,0	14,0	26,5	22,7	130	152	287	246
1,091	12	18,2	9,1	13,1	15,3	28,9	24,8	143	167	315	270
1,100	13	20,0	10,0	14,4	16,8	31,7	27,2	158	182	344	295
1,108	14	21,6	10,8	15,4	18,0	34,0	29,2	170	198	374	321
1,116	15	23,2	11,6	16,6	19,4	36,7	31,4	185	216	408	350
1,125	16	25,0	12,5	17,8	20,8	39,4	33,6	200	233	440	378
1,134	17	26,8	13,4	19,0	22,2	42,0	36,0	215	251	474	406
1,143	18	28,6	14,3	20,2	23,6	44,6	38,2	231	270	510	437
1,152	19	30,4	15,2	21,3	24,9	47,1	40,4	245	287	543	464

1,171	21	34,2	17,1	23,8	27,8	52,5	45,0	295	344	650	557
1,180	22	36,0	18,0	25,0	29,2	55,2	47,4	313	365	690	591
1,190	23	38,0	19,0	26,3	30,7	58,0	49,8	330	385	728	624
1,199	24	39,8	19,9	27,5	32,1	60,7	52,0	350	408	771	661
1,210	25	42,0	21,0	28,9	33,8	63,9	54,8	371	433	818	701
1,221	26	44,2	22,1	30,4	35,5	67,1	57,5	390	455	860	737
1,231	27	46,2	23,1	31,7	37,0	69,9	59,9	411	480	907	778
1,242	28	48,4	24,2	33,1	38,6	72,9	62,5	434	506	956	819
1,252	29	50,4	25,2	34,5	40,2	76,0	65,1	449	523	988	847
1,261	30	52,2	26,1	35,6	41,5	78,4	67,2	475	553	1045	896
1,275	31	55,0	27,5	37,3	43,5	82,2	70,5	496	578	1092	936
1,286	32	57,2	28,6	38,6	45,0	85,1	72,9	524	611	1154	990
1,298	33	59,6	29,8	40,4	47,1	89,0	76,3	545	635	1200	1029
1,309	34	61,8	30,9	41,7	48,6	91,9	78,7	575	670	1266	1085
1,321	35	64,2	32,1	43,5	50,7	95,8	82,1	604	704	1330	1140
1,334	36	66,8	33,4	45,3	52,9	100,0	85,7	634	739	1397	1197
1,346	37	69,2	34,6	47,1	55,0	104,0	89,1	667	777	1469	1259
1,359	38	71,8	35,9	49,1	57,3	108,3	92,7	702	818	1546	1325
1,372	39	74,4	37,2	51,2	59,6	112,6	96,5	732	853	1612	1382
1,384	40	76,8	38,4	52,9	61,7	116,6	100,0	773	901	1703	1460
1,398	41	79,6	39,8	55,3	64,5	121,9	104,5	818	954	1803	1545
1,412	42	82,4	41,2	57,9	67,5	127,6	109,4	863	1006	1903	1630
1,426	43	85,2	42,6	60,5	70,6	133,4	114,4	919	1071	2024	1735
1,440	44	88,0	44,0	63,8	74,4	140,6	120,5	977	1139	2153	1845
1,454	45	90,8	45,4	67,2	78,4	148,2	127,0	1045	1218	2302	1973
1,470	46	94,0	47,0	71,1	83,0	156,9	134,5	1109	1292	2442	2093
1,485	47	97,0	48,5	74,7	87,1	164,6	141,1	1192	1388	2623	2249
1,501	48	100,2	50,1	79,4	92,6	175,0	150,0	1247	1454	2748	2355
1,516	49	103,2	51,6	82,3	96,0	181,4	155,5	1280	1492	2820	2417
1,524	49,5	104,8	52,4	84,0	98,0	185,4	158,8	1311	1530	2892	2479
1,530	49,9	106,0	53,0	85,71	100,0	189,0	162,0				

* Schwefelsäure. Man neutralisirt beinahe vollständig mit Soda und fällt mit Chlorbaryum. Wenn die Säure einen merklich festen Rückstand hinterlässt, so besteht dieser meistens aus Natriumsulfat.

* Salpetrigsäure, resp. Untersalpetersäure bestimmt man, indem man die Säure aus einer Bürette in ein gemessenes Volum verdünnter, mässig warmer Chamäleonlösung einfliessen lässt, nach S. 711.

* Fester Rückstand. Man bestimmt denselben durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen des Hinterbleibenden. Dasselbe besteht meistens aus Natriumsulfat mit wenig Eisenoxyd.

* Eisen. Man übersättigt kochend heiss mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn, glüht und wägt als Fe_2O_3.

* Jod wird nachgewiesen durch kurze Digestion mit blankem Zink, um die Jodsäure zu reduciren und etwas Salpetrigsäure zu erzeugen. Diese macht aus HJ J frei, welches dann in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und an der rothen Färbung desselben erkannt wird.

Jod wird ferner nach H. Beckurts[1]) nachgewiesen, wie folgt: 1 ccm der zu prüfenden Salpetersäure wird im Proberöhrchen zum Kochen erhitzt, wodurch einerseits Stickstoffoxyde entfernt werden, andererseits etwaiges Jod zu Jodsäure oxydirt wird. Nach Verdünnung mit 5 ccm Wasser, welches durch Kochen von Luft und Kohlensäure befreit ist, setzt man einige Tropfen einer ebenfalls mit luftfreiem Wasser bereiteten Jodkalium- und Stärkelösung hinzu. Bei Gegenwart von Jodsäure färbt sich dieselbe blau. (Auf diese Weise sollen sich noch 0,000127 mg Jod in 1 ccm Salpetersäure nachweisen lassen.)

2) *Aräometrische Bestimmung des Salpetersäuregehaltes.* Dazu dienen die Tabellen auf S. 736 u. 737.

* Veränderung des specifischen Gewichtes für $\pm 1^0$ Temperaturunterschied[2]).

(Mittelwerthe aus den Tabellen in Lunge's Taschenbuch, S. 158 ff.)

Von	1,000	bis	1,080	= 0,0005	bezugsweise von	1,0° Bé.	bis	13° Bé.	= 0,07° Bé.
„	1,080	„	1,110	= 0,0006	„	13°	„	18°	= 0,08° „
„	1,110	„	1,140	= 0,0007	„	18°	„	22°	= 0,09° „
„	1,140	„	1,170	= 0,0008	„	22°	„	38°	= 0,10° „
„	1,170	„	1,220	= 0,0009	„	38°	„	41°	= 0,11° „
„	1,220	„	1,300	= 0,0010					
„	1,300	„	1,330	= 0,0011					
„	1,330	„	1,360	= 0,0012					
„	1,360	„	1,390	= 0,0013					
„	1,390	„	1,400	u.m. 0,0014					

[1]) Pharm. Centralhalle 1886, S. 233.

[2]) Die in der ersten Auflage abgedruckte Tabelle von Goebel (Pol. Journ. 220, 244) ist nach diesen neueren Ermittelungen nicht richtig. Von der vollständigen Wiedergabe der Lunge'schen Tabellen muss hier Abstand genommen werden. Man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt bleiben, wenn man obige Mittelwerthe verwendet. Siehe übrigens „Schwefelsäure", S. 686.

4) Salinenbetrieb.

Allgemeines. Der Salinenbetrieb ist den chemischen Industrien kaum zuzuzählen und soll hier daher nur ganz kurz behandelt werden [1]) (s. übrigens Abschnitt Sulfat und Soda).

Soolen. Abgesehen von den wenigen Fällen, in denen die genaue Analyse einer Soole (in gewöhnlicher Weise) vorzunehmen ist, handelt es sich lediglich um eine Betriebscontrole durch Ermittelung des specifischen Gewichtes mit Hülfe von Aräometern; man bestimmt dadurch nur annähernd den Gehalt an fester Salzmenge (Rohsalz).

Man drückt den Gehalt der Soolen in verschiedener Weise aus. 1) Löthigkeit bedeutet den Procentgehalt, d. h. die Gewichtstheile Salz in 100 Gewthln. Soole; 2) Pfündigkeit die Pfunde Rohsalz, Wasserpfündigkeit die Pfunde Wasser in einem Cubikfuss Soole; mit 3) Grädigkeit bezeichnet man die Gewichtstheile Wasser, welche einen Gewichtstheil Salz auflösen. Eine sechzehngrädige Soole ist demnach eine solche, in welcher 1 Gewthl. Natriumchlorid von 16 Thln. Wasser in Lösung erhalten wird.

Da das Volumgewicht niemals proportional dem Gehalte einer Soole an Natriumchlorid ist, so sind Correctionen vorzunehmen, die man bei Soolen aus der gleichen Quelle mit Hülfe von Tabellen, die für diese Soole berechnet sind und dann ein blosses Ablesen gestatten, anbringt. Für gleichen Procentgehalt und bei gleichem an Basen erhöhen die schwefelsauren Salze das specifische Gewicht der Lösungen mehr als die Jodsalze, diese mehr als die Bromsalze, diese mehr als die Chlorsalze und diese noch mehr als die salpetersauren Salze. Bei gleicher Säure erhöhen das specifische Gewicht am meisten Aluminiumsalze, dann folgen Magnesium-, Calcium-, Natrium-, Kalium- und Ammonsalze.

Man unterscheidet Gewichts-Scalen- oder Procent- und Pfündigkeitsaräometer. Die letzteren sind die meist angewandten (siehe das S. 684 Gesagte).

Kochsalz. Fresenius [2]) empfiehlt zur Analyse des Kochsalzes folgenden Weg. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit einem Glasstopfen versehenes Pulverglas gebracht. Man wägt 10 g ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 ccm fassenden Messkolben und wäscht den

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung findet sich in Stohmann-Kerl's (Muspratt's) Handbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. V, 96 ff.

[2]) Quantitative Analyse, 6. Aufl. II, 314.

meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt. Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion klar aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein u. s. w. bis zur vollständigen Lösung alles Löslichen. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist. In der Hauptlösung bestimmt man in abgemessenen 50 ccm das Chlor, in weiteren 150 ccm die Schwefelsäure, in weiteren 150 ccm Calcium und Magnesium. Weitere 50 ccm werden in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ ccm reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt; man dampft ab und glüht. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natriums, Calciums und des Magnesiums; zieht man davon die oben gefundenen Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des Natriumsulfats.

Man bestimmt ferner endlich in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser.

Sollten Brom, oder andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so hat der Gang darauf natürlich Rücksicht zu nehmen.

Kochsalzanalysen finden sich zusammengestellt in Lunge's Sodaindustrie II, 36 ff.

5) Stassfurter Industrie[1]).

Uebersicht. 1) **Fabrikation des Chlorkaliums.** Meistens werden sowohl im Rohstoff (Carnallit), als im Erzeugniss nur der Gehalt an Kaliumchlorid, häufig auch der an Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und Wasser ermittelt. Bestimmungen von Schwefelsäure und Chlor führt man nur gelegentlich, solche von Brom nur selten aus. Die analytische Aufsicht im Betriebe beschränkt sich auf den Kaliumchloridgehalt und zwar in:

1. den Rückständen beim Rohsalzlösen;
2. dem beim Rohsalzlösen abfallenden, Gyps und Kieserit enthaltenden Schlamm;
3. dem sogenannten Bühnensalz, welches sich beim Eindampfen der Laugen ausscheidet;

---

[1]) Ref. ist Hrn. Generaldirector Dr. Borsche (Stassfurt), sowie den Hrn. Dr. Precht und Dr. Erchenbrecher (Neu-Stassfurt) für gefällige Auskunft sehr verpflichtet.

4. den sogenannten Endlaugen, welche als erschöpft die Fabriken verlasssen.

2) **Fabrikation des Kalium-Magnesiumsulfats (bezw. Kaliumsulfats).** Die Untersuchung des Rohmaterials (Kainit) und der Producte beschränkt sich meistens auf Ermittelung des Kaliumsulfatgehaltes; in letzteren wird auch häufig Chlornatrium (bezw. Chlor) und Magnesium bestimmt.

Trotzdem bei dieser Fabrikation die verschiedensten Verfahren angewendet werden, die Laugen entweder mit Chlornatrium, Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid gesättigt sind, so erstreckt sich auch hier die analytische Arbeit nur auf Feststellung des Kaliums in den Rückständen und in den Endlaugen. — Calciumsulfat und Magnesiumsalze pflegt man nur so weit zu bestimmen, als sie in Lösung gehen und zwar nach den gewöhnlichen analytischen Methoden oder am besten maassanalytisch nach H. Precht's Verfahren (welches S. 750 beschrieben ist). Dabei ist zu beachten, dass das geglühte wasserfreie Magnesiumsulfat in den Düngesalzen sich erst nach längerem Kochen löst [1]).

Ausführung der Untersuchungen [2]). *Wasser.* Die Bestimmung geschieht durch Glühen des Chlorkaliums. Handelt es sich um Düngesalze, die zuweilen Magnesiumchlorid enthalten, welches beim Glühen Salzsäure abgeben würde, so muss man die Probe vor dem Glühen mit einer Schicht von reinem, gut ausgeglühtem, gebranntem Kalk bedecken, welcher die Salzsäure zurückhält.

Kaliumchlorid im Chlorkalium. Dasselbe wird jetzt allgemein als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

a) Aelteres Verfahren. Es werden 10 g der sorgfältig zerriebenen und gemischten Probe mit destillirtem Wasser in einem Halbliterkolben gelöst, dann wird bis zur Marke aufgefüllt, worauf man von der gut durchgeschüttelten Lösung 10 ccm in eine kleine flache Porcellanschale abpipettirt, nach Zusatz einer genügenden Menge möglichst neutraler und kein Chlorür enthaltender Platinchloridlösung auf

---

[1]) Im Handel wird für die Preisbestimmung des Chlorkaliums ein Gehalt von 80 Proc. (an Kaliumchlorid) zu Grunde gelegt, wahrscheinlich weil in der Salpeterfabrikation 100 Thle. Kaliumnitrat 80 Thle. Kaliumchlorid erfordern.

Für einzelne Zwecke, z. B. für die Fabrikation von Potasche und Kaliumchlorat, bedingt man neben einem Minimalgehalte an Kaliumchlorid einen Maximalgehalt an Natriumchlorid (z. B. min. 98 Proc. KCl, bei max. 0,5 Proc. NaCl, oder für Salpeterfabrikation bei min. 80 Proc. KCl, max. 0,5 Proc. $MgCl_2$).

[2]) Eine Methode der genauen Untersuchung der Stassfurter Salze findet sich Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. II, 289 ff.; daselbst (S. 292 ff.) ist auch ein beachtenswerthes Verfahren der Wägung des Kaliumplatinchlorids mit Umgehung eines gewogenen Filters bei blossen Gehaltsbestimmungen mitgetheilt.

dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, nach dem Erkalten mit 98procentigem Alkohol übergiesst, den Niederschlag auf einem bei 110° getrockneten und zwischen Uhrgläsern gewogenen Filter sammelt und mit Alkohol von gleicher Stärke auswäscht; Filter mit Inhalt wird dann ebenfalls bei 110° getrocknet und zwischen denselben Uhrgläsern gewogen. Um das so erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchlorids auf Kaliumchlorid zu berechnen, multiplicirt man mit 0,30507; um den Procentgehalt zu finden, multiplicirt man mit 50 und dividirt durch die angewandte Substanzmenge.

Gelegentlich vorkommende Differenzen sind fast stets auf Verunreinigungen des Platinchlorids entweder durch Chlorür oder durch Salpetersäure zurückzuführen. Man muss dasselbe deshalb vor dem Gebrauche mit chemisch reinem Kaliumchlorid auf seine Reinheit prüfen. Auch die Filter müssen vor dem Trocknen mit Alkohol behandelt werden, da derselbe häufig erhebliche Mengen von Extractivstoffen auszieht.

Enthält die zu untersuchende Substanz Sulfat, so werden ebenfalls 10 g abgewogen und in kochendem Wasser gelöst, worauf man die Schwefelsäure mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Baryumchlorid ausfällt. Man lässt die Lösung mit dem Niederschlage zusammen erkalten, verdünnt auf genau 500 ccm, schüttelt gut durch, filtrirt einen Theil, pipettirt von dem Filtrat 10 ccm ab und verfährt mit diesen wie vorher.

b) Precht's Verfahren. In neuerer Zeit hat Precht [1]) bemerkenswerthe Mittheilungen über die Bestimmung des Kaliumchlorids in den Stassfurter Salzen gemacht. Er verfährt etwas abweichend von dem oben mitgetheilten Verfahren und zwar wie folgt:

Darstellung des Platinchlorids. Bei der Wiedergewinnung des Platins aus den bei den Analysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten bildet sich beim Eindampfen durch die Gegenwart freien Platinchlorids entzündliches Platinchlorid, ($C_2H_4PtCl_2$), welches durch Kaliumchlorid und Salmiak nicht mehr gefällt wird, und ausserdem scheidet sich, entsprechend der vorhandenen Menge Platinchlorür, ein im trockenen Zustande explosives Pulver ab, welches von der Einwirkung des Platinchlorürs auf Alkohol herrührt. Man reducirt daher die siedende alkoholische Platinlösung durch Natriumcarbonat und trägt gleichzeitig das zu reducirende Kaliumplatinchlorid allmälig in die im Reduciren begriffene Flüssigkeit ein, wobei dasselbe bei genügend vorhandener Menge von Natriumcarbonat ebenfalls reducirt wird. Das reducirte Platin wird durch Decantation mit Salzsäure und Wasser vollkommen von Schwefelsäure und Kaliumsalzen befreit. Kaliumplatinchlorid allein wird am besten durch Natronlauge von 1,2 specif. Gew. mit achtprocentigem Glycerin reducirt. — Der aus der alkoholischen Lösung reducirte Platinmohr enthält mehr oder weniger von der oben erwähnten verpuffenden

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 509.

Platinverbindung, die beim Trocknen auf dem Wasserbade verglimmt, am besten jedoch durch Ausglühen entfernt wird. Der aus Kaliumplatinchlorid mit Natronlauge und Glycerin erhaltene Platinmohr enthält diesen in Königswasser schwer löslichen Körper nicht, sondern löst sich leicht in Salpetersalzsäure; ein unlöslicher Rückstand kann aus Baryumsulfat oder aus Iridium bestehen, welches in geglühtem Zustande unlöslich ist. — Die Darstellung des Platinchlorids geschieht bei mässiger Wärme unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure. Die stark concentrirte Platinlösung enthält stets Chlorür, welches bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade durch rauchende Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid übergeführt wird. Ueberschüssige Salpetersäure bedingt die Bildung von Stickoxydplatinchlorid und ist durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser fortzuschaffen. Das Stickoxydplatinchlorid, ein zerfliessliches pomeranzengelbes Krystallpulver, zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Salpetrigsäure, deren Auftreten ein scharfes Erkennungsmittel für diese Verbindung ist: $2\,NOCl.PtCl_4 + H_2O = 2\,HCl + PtCl_4 + N_2O_3$. — Gute Platinlösung soll möglichst frei von Salpetersäure, Salzsäure und Platinchlorür sein; es gelingt dies jedoch nur bei sorgfältiger und zeitraubender Arbeit. Gegenwart von Platinchlorür schadet mehr als die von Salpetersäure, welche letztere die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids um ein Geringes vermehrt, während das beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol sich theilweise abscheidende Platinchlorür dem Kaliumplatinchlorid sich beimengt. Werden iridiumhaltige alte Platingeräthe zur Darstellung des Platinchlorids verwendet, so geht Iridium mit in Lösung und man erhält braunes Platinchlorid, welches aussieht, als sei Platinchlorür darin gelöst. Da das Atomgewicht des Iridiums von dem des Platins nur wenig abweicht, durch Kaliumchlorid auch zuerst das Platin gefällt wird, so ist wenig Iridium in der Lösung nicht störend. Das verwendete Platinchlorid muss vollständig löslich in Alkohol sein und mit reinem Kaliumchlorid das berechnete Gewicht an Kaliumplatinchlorid liefern.

Bei der Analyse ist der Gehalt der Platinlösung annähernd mit Hülfe der folgenden Tabelle, welche den Gehalt an Platinchlorid in Procenten bei nebenstehendem specifischem Gewicht angiebt, zu ermitteln.

Kaliumplatinchlorid löst sich in 42600 Thln. absolutem Alkohol, in 37300 Thln. Alkohol von 96 Gew.-Proc. und in 26400 Thln. Alkohol von 80 Proc.; dagegen enthält eine Lösung von $2\,NaCl.PtCl_4$ in absolutem Alkohol 48,3 Proc., wenn das Salz vorher entwässert war. Leicht löslich sind auch die entsprechenden Verbindungen des Magnesiums und Calciums, dagegen zersetzt sich die Baryumverbindung.

Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.	Proc. $PtCl_4$	Specif. Gew.
1	1,009	18	1,188	35	1,450
2	1,018	19	1,201	36	1,469
3	1,027	20	1,214	37	1,488
4	1,036	21	1,227	38	1,500
5	1,046	22	1,242	39	1,523
6	1,056	23	1,256	40	1,546
7	1,066	24	1,270	41	1,568
8	1,076	25	1,285	42	1,591
9	1,086	26	1,300	43	1,615
10	1,097	27	1,315	44	1,641
11	1,108	28	1,330	45	1,666
12	1,119	29	1,346	46	1,688
13	1,130	30	1,362	47	1,712
14	1,141	31	1,378	48	1,736
15	1,153	32	1,395	49	1,760
16	1,165	33	1,413	50	1,785
17	1,176	34	1,431		

Ausführung der Analyse [1]). Hierbei wird die Fällung der Schwefelsäure in einem zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllten Halbliterkolben bei 80° bis 90° in einer Lösung vorgenommen, welche auf 1 Thl. Salz 0,5 Thle. Salzsäure enthält, indem man nach und nach zu der häufig zum Sieden erhitzten Flüssigkeit so viel Baryumchloridlösung hinzufügt, dass die Schwefelsäure genau gefällt wird. Man erhält krystallinisches, sich schnell absetzendes Baryumsulfat. Nun wird der Kolben abgekühlt und bis zur Marke gefüllt, dann wird so viel Wasser nachgegossen, als dem Volumen des in der Flüssigkeit vorhandenen Baryumsulfats entspricht, welches sich aus dem specifischen Gewichte 4,2 und aus den gebrauchten Cubikcentimetern Barytlösung ergiebt. Ein Ueberschuss von Baryumchlorid wird durch einige Tropfen Schwefelsäure beseitigt. Verwendet man eine Baryumchloridlösung von bekanntem Gehalt (am besten 104 g wasserfreies Salz im Liter), so kann man (bei den sich nahezu gleichbleibenden Producten der Kalisalzbergwerke — Kainit und Carnallit —) sofort die annähernd richtige Menge Baryumchlorid zusetzen und erzielt durch die dann folgende genaue Fällung gleichzeitig eine Schwefelsäurebestimmung.

[1]) Siehe auch das etwas modificirte Verfahren unter Potasche (S. 806) nach West und Zuckschwert, welches auch in Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation Aufnahme gefunden hat.

Das Ausfällen der Schwefelsäure in neutraler Lösung ist nicht zulässig, weil in der trüben Lösung das Ende der Fällung nicht zu beobachten ist, noch mehr aber, weil das aus neutraler Lösung gefällte Baryumsulfat viel Kaliumsulfat niederschlägt, wodurch Abweichungen bis zu 1 Proc. hervorgerufen werden können. Eine geringe Menge Schwefelsäure darf zugegen sein, wenn die Lösung nicht vollständig zur Trockne verdampft wird.

Zur Fällung mittelst Platinchlorid nimmt man 0,2 bis 1 g Substanz, je nach dem Gehalte an Kaliumchlorid. Um Rechnungen zu vermeiden, ist es bequem, 15,281 g in 0,5 Liter zu lösen und 10 ccm zur Fällung zu verwenden, so dass jedes Milligramm Kaliumplatinchlorid 0,1 Proc. Kaliumchlorid, oder bei der Lösung von 17,847 g in gleicher Weise 0,1 Proc. Kaliumsulfat angiebt. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit nimmt man vom bergmännisch gewonnenen Carnallit mit 16 Proc. Kaliumchlorid vortheilhaft 1 g (in 25 ccm einer Lösung von 20 g in $^1/_2$ Liter). Die Wägung geschieht auf einer kleinen Handwage, zu welcher man sich ein bestimmtes Gewicht für Kaliumchlorid und ein anderes für Kaliumsulfat von der angegebenen Schwere herstellen lässt [1]).

Die mit genügender Menge von Platinchlorid versetzte Lösung wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst; es sollen sich aber keine grösseren Krystalle von Natriumplatinchlorid bilden, da diese das Auswaschen sehr erschweren. Ist neben Kaliumplatinchlorid nur Natriumplatinchlorid vorhanden, so kann man mit Vortheil die Lösung vollständig bis zur Trockne verdampfen, um das Natriumplatinchlorid zu entwässern, wodurch eine grössere Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol erreicht wird. Das Auswaschen geschieht in der Porcellanschale durch Decantiren mit absolutem Alkohol, wobei der Abdampfrückstand mit einem Glasstabe fein zerrieben wird. Die aus der Porcellanschale abgegossene Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Saugapparates durch ein gewogenes Filter filtrirt, erst wenn das Auswaschen beendet ist, wird das Kaliumplatinchlorid auf das Filter gebracht. Durch Reiben mit dem Glasstabe entfernt man die letzte Spur Kaliumplatinchlorid von der Wandung der Porcellanschale. Die zuerst aufgegossene Flüssigkeit, welche viel Platinsalze gelöst enthält, darf den Rand des Filters nicht berühren, weil dadurch das Auswaschen erschwert wird, was sich beim Trocknen des Filters durch einen gefärbten Rand zu erkennen giebt. In der Regel kann man annehmen, dass ein vollständiges Auswaschen mit 60 bis 70 ccm Alkohol in 10 Minuten erreicht wird. Eine Mischung von Alkohol und Aether ist unvortheilhaft, weil Natriumplatinchlorid in derselben sehr schwer löslich ist; wohl aber ist es zu empfehlen, mit heissem Alkohol auszuwaschen, da dieser die Natriumverbindung be-

[1]) Precht bezog solche Gewichte von dem Mechaniker Westphal in Celle für 1,50 Mk.

sonders leicht löst, das Platinchlorid aber nicht reducirt; ein Zusatz von Glycerin ist unbequem. Das Wägen des Kaliumplatinchlorids auf einem gewogenen Filter giebt genaue Resultate [1]), wenn das Filter vor dem Gebrauch genügend lange bei 130° getrocknet wird. Das Filter mit dem Niederschlage, welcher mit absolutem Alkohol ausgewaschen ist, wird bei 130° in 15 bis 20 Minuten vollkommen trocken, eine spätere Wägung ergiebt keine Gewichtsabnahme. Hat man wenig Kaliumchlorid (weniger als 2 Proc.) neben viel Natriumchlorid zu bestimmen (z. B. bei Steinsalzanalysen), so dampft man 10 bis 100 g mit einer Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt ein, wodurch die Kaliumsalze gefällt werden. Das im Ueberschuss zugefügte Natriumplatinchlorid wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, worauf man im Filtrat das Platin durch Reduction abscheidet, auswäscht und wägt.

c) In neuerer Zeit haben B. Corenwinder und G. Contamine [2]) eine bequeme und nach ihnen zuverlässige Methode zur Bestimmung des Kaliums in Handelsproducten veröffentlicht, bei der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, die mit Natrium Verbindungen geben, welche in Alkohol unlöslich sind, nicht vorher beseitigt zu werden brauchen. Corenwinder und Contamine versetzen die Lösung des zu untersuchenden Salzes mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure, dann mit Platinchlorid, bringen aufs Wasserbad, digeriren und waschen darauf mit Alkoholäther in bekannter Weise. Dann wird abfiltrirt und der Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung wird langsam in eine kochende Lösung von Natriumformiat gegossen. Das dabei reducirte Platin filtrirt, wäscht, trocknet, glüht und wägt man.

Natriumchlorid. a) Um die geringen Mengen von Chlornatrium in einem Chlorkalium mit min. 98 Proc. KCl zu bestimmen, welche oft bis zu 0,1 Proc. heruntergehen, und deren Bestimmung bisher zu den schwierigsten analytischen Arbeiten gehörte, haben F. Röttger und H. Precht eine Methode vorgeschlagen, die auf der leichteren Löslichkeit von Chlornatrium in Alkohol beruht [3]).

Bei 15° C. lösen 100 Theile:

90-	92,5-	95 gewichtsprocentiger Alkohol
0,345	0,223	0,146 Theile Chlornatrium
0,073	0,043	0,028 „ Chlorkalium

[1]) Das vielfach empfohlene Asbestfilter ist nicht vortheilhaft.
[2]) Compt. rend. 89, 907.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1885, S. 2076.

somit ist es möglich, aus einer grösseren Quantität Chlorkalium eine Salzlösung herzustellen, welche aus etwa gleichen Theilen Chlornatrium und Chlorkalium besteht.

Am schnellsten gelangt man zum Ziele, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man bringt 20 g von dem fein zerriebenen 98procentigen Chlorkalium in ein auf 110 ccm graduirtes Kölbchen (10 ccm entsprechen dem Volum des angewandten Chlorkaliums), füllt etwa zu $^3/_4$ mit 90procentigem Alkohol; schüttelt öfter um, wobei sämmtliches Chlornatrium in Lösung geht, setzt nach $^1/_2$ Stunde $^1/_2$ ccm einer 10procentigen Kaliumcarbonatlösung hinzu, um Chlormagnesium als Carbonat zu fällen, füllt hierauf bis zur Marke auf und schüttelt wiederum um. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, hebt man mit der Pipette 50 ccm ab, dampft in einer Platinschale ein, glüht gelinde und wägt. Im Glührückstand wird das Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt und das Chlornatrium aus der Differenz berechnet.

V. Erchenbrecher (Privatmittheilung) löst den Glührückstand in ca. 25 ccm Wasser, titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (mit Kaliumchromat als Indicator), zieht das Gewicht der Chloralkalien von dem, den verbrauchten Cubikcentimetern Silberlösung in der auf folgender Seite stehenden Tabelle entsprechenden Werthe ab, multiplicirt mit 36,4 und erhält so direct das Chlornatrium in Procenten. Auf diese Weise können in einer Stunde von einem Analytiker mehrere Chlornatriumbestimmungen mit grosser Genauigkeit (Differenzen nicht über 0,03 Proc.) ausgeführt werden.

b) Gilt es in kochsalzreichen Producten, in Düngesalz, Kieserit, oder Kainit und Carnallit, eine rasche, wenn auch nicht absolut genaue Bestimmung des Chlornatriums auszuführen, z. B. für die Steuerbehörde (zulässig max. 36 Proc. NaCl), so kann man sich mit Vortheil folgender Methode bedienen [1]).

Es werden 20 g Substanz in 500 ccm Wasser gelöst. In 250 ccm, welche in einen $^1/_2$-Literkolben abfiltrirt sind, wird die Schwefelsäure nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gefällt, darauf wird mit Kalkmilch ca. $^1/_4$ Stunde gekocht und mit Berücksichtigung des Volumens des Niederschlages zu 500 ccm aufgefüllt. In einem abfiltrirten Theile wird der Kalk mit Ammoncarbonat bei 60 bis 70° ausgefällt, worauf wieder ein bestimmter Theil (50 ccm) filtrirt, in einer Platinschale eingedampft, schwach geglüht und gewogen wird. Aus dem so erhaltenen Gewicht von Chlorkalium und Chlornatrium kann letzteres durch eine Chlor- oder Kaliumbestimmung berechnet werden.

Schwefelsäure und Sulfate. a) Zur Bestimmung der Schwefelsäure in den Stassfurter Salzen verfährt Precht [2]) folgendermaassen: Er

[1]) Privatmittheilung von Herrn Dr. Erchenbrecher.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 521.

$^1/_{10}$-Normalsilberlösung Cubikcentimeter			$^1/_{10}$-Normalsilberlösung Cubikcentimeter			$^1/_{10}$-Normalsilberlösung Cubikcentimeter		
5,0	=	0,0373	9,0	=	0,0671	13,0	=	0,0970
1	=	380	1	=	679	1	=	977
2	=	388	2	=	686	2	=	985
3	=	395	3	=	694	3	=	992
4	=	403	4	=	701	4	=	1000
5	=	410	5	=	709	5	=	1007
6	=	418	6	=	716	6	=	1015
7	=	425	7	=	724	7	=	1022
8	=	433	8	=	731	8	=	1029
9	=	440	9	=	739	9	=	1037
6,0	=	448	10,0	=	746	14,0	=	1044
1	=	455	1	=	753	1	=	1052
2	=	463	2	=	761	2	=	1059
3	=	470	3	=	768	3	=	1067
4	=	477	4	=	776	4	=	1074
5	=	485	5	=	783	5	=	1082
6	=	492	6	=	791	6	=	1089
7	=	500	7	=	798	7	=	1097
8	=	507	8	=	806	8	=	1104
9	=	515	9	=	813	9	=	1112
7,0	=	522	11,0	=	821	15,0	=	1119
1	=	530	1	=	828			
2	=	537	2	=	836			
3	=	545	3	=	843			
4	=	552	4	=	850			
5	=	560	5	=	858			
6	=	567	6	=	865			
7	=	574	7	=	873			
8	=	582	8	=	880			
9	=	589	9	=	888			
8,0	=	597	12,0	=	895			
1	=	604	1	=	903			
2	=	612	2	=	910			
3	=	619	3	=	918			
4	=	627	4	=	925			
5	=	634	5	=	933			
6	=	642	6	=	940			
7	=	649	7	=	947			
8	=	656	8	=	955			
9	=	664	9	=	962			

verwahrt Normalbaryumchloridlösung (104 g wasserfreies Salz in 1 Liter), mit einer 1 cm hohen Schicht Petroleumäther bedeckt, in einer hochstehenden, geschlossenen Flasche, aus der die Lösung von unten in die Bürette einfliesst. Besitzen die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht mehr die zum Ausfliessen der Flüssigkeit erforderliche Tension, so lässt man durch Oeffnen eines Glasrohres mit Quetschhahn Luft einströmen, auf diese Weise schützt man die Lösung vor Verdunstung. Lässt sich in einer durch Thon etc. getrübten Lösung der Sulfate die Endreaction nicht direct erkennen, so fällt man nach einer vom Verfasser angewändten

Modification der Wildenstein'schen Methode (S. 693) das überschüssig zugesetzte Baryumchlorid mit Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt und titrirt den Ueberschuss des letzteren mittelst Eisenoxydulsalzlösung. Zu der mit Baryumchlorid gefällten Lösung setzt man 10 ccm Kaliumchromatlösung, von der 2 Vol. 1 Vol. Baryumchlorid entsprechen, neutralisirt mit Natronlauge, bis die Farbe von Roth in Gelb umschlägt (Ueberschuss schadet nicht) und lässt abkühlen. Bei nicht genügend hervortretender Gelbfärbung setzt man nochmals 10 ccm Kaliumchromatlösung hinzu, bis die gelbe Farbe andauernd erscheint. Man füllt dann den Halbliterkolben bis zur Marke und titrirt 50 ccm eines filtrirten Theils der Lösung mit angesäuerter Eisenvitriollösung solcher Concentration, dass 10 Vol. derselben durch 1 Vol. Kaliumchromat oxydirt werden und lässt die Eisenoxydullösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chromsäurelösung fliessen, bis die gelbe Farbe verschwindet und die grüne hervortritt. Die genaue Bestimmung geschieht durch Tüpfelprobe mit Kaliumferricyanid. Die Eisenvitriollösung wird wie Zinnchlorürlösung nach Fresenius[1]) aufbewahrt. Die Berechnung ist einfach: $\frac{10\,\text{ccm FeO}}{2}$ ergiebt den Ueberschuss der zugesetzten Baryumchloridlösung und jeder Cubikcentimeter der letzteren zeigt 40 mg SO_3 an. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn keine Chromsäure reducirenden oder Eisenoxydul oxydirenden Substanzen zugegen sind. Sie eignet sich namentlich zur gleichzeitigen Vornahme einer grösseren Anzahl von Bestimmungen bei annähernd bekanntem Schwefelsäuregehalt.

b) Für die Bestimmung des Kaliumsulfats im Kainit hat H. Precht[2]) eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf die Thatsache stützt, dass im Kainit nur der Gehalt an Chlornatrium wechselt, der von Thon und Anhydrit constant ist. Der Chlorgehalt im Kainit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$) beträgt 14,28 Proc., im Chlornatrium 60,61 Proc. Bei einer Zunahme von 1 Proc. Cl resp. 2,16 Proc. NaCl findet eine Abnahme von 0,76 Proc. Kaliumsulfat statt. Man braucht also nur den Chlorgehalt maassanalytisch zu bestimmen und kann in einer Tabelle direct den Gehalt an Kaliumsulfat ablesen. Die Abweichungen betragen nicht mehr als 0,3 Proc. und zwar zu Ungunsten des Kaliumsulfats. Zur Ausführung werden 10 g fein gemahlener Kainit in 500 ccm Wasser gelöst und ohne zu filtriren 20 ccm = 0,4 g Kainit mit Zehntelnormalsilberlösung (S. 760) titrirt.

Nach der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung wird aus einer Tabelle der Gehalt an Kaliumsulfat abgelesen. Die Werthe für ganze Cubikcentimeter sind folgende:

---

[1]) Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, S. 290.
[2]) Chem. Industrie 1881, S. 4.

Zehntelnormalsilberlösung Cubikcentimeter	Kaliumsulfat Proc.	Chlornatrium Proc.
24	29,33	15,17
25	28,67	17,08
26	27,89	19,00
27	27,21	21,09
28	26,55	22,80
29	25,87	24,68
30	25,11	26,60
31	24,53	28,63
32	23,84	30,54
33	23,18	32,40
34	22,52	34,32

Magnesium. Zur Bestimmung desselben auf maassanalytischem Wege bedient sich H. Precht[1]) folgender Methode: 10 *g* Substanz werden mit 50 ccm Kalilauge kochend heiss gefällt, wenn weniger, und mit 100 ccm, wenn mehr als 50 Proc. Magnesiumsulfat in der Substanz enthalten sind. 50 ccm der Kalilauge neutralisiren 100 ccm Normalschwefelsäure. Erzeugt die Kalilauge zuletzt keinen Niederschlag mehr, so füllt man zu 500 ccm auf, lässt nach kräftigem Umschütteln 30 Minuten stehen und hebt 50 ccm der über der abgeschiedenen Magnesia stehenden klaren Lösung zum Zurücktitriren mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure ab, aus deren Verbrauch der Magnesiumgehalt sich ergiebt. Die Fehlerquellen bedingen ein um 0,3 Proc. zu niedriges Resultat; der gefundene Gehalt ist daher um 0,3 Proc. zu erhöhen.

Diese Methode ist auf alle in Wasser löslichen Magnesiumsalze bei Abwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen anwendbar. Freie Säure wird zuvor mit Kalilauge neutralisirt, Kalksalze (auch Gyps) müssen vorher mit neutralem Kaliumoxalat ausgefällt worden sein.

Zur quantitativen Bestimmung von Carnallit, Kainit, Kieserit und Steinsalz neben einander behandelt man das Gemenge mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium aus dem Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6H_2O$), nicht aus dem Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$) aufnimmt. Aus der volumetrischen Bestimmung des Chlormagnesiums ergiebt sich dann der Gehalt an Chlorkalium im Carnallit.

Bromfabrikation. Innerhalb derselben findet eine analytische Controle, da die in den dazu verwandten Endlaugen der Stassfurter Industrie enthaltenen kleinen Mengen Brom kaum verschieden sind, selten statt.

Bei Bestimmung des Broms wird nach der bekannten Differenzmethode verfahren, indem Silberbromid und -chlorid erst zusammen gefällt und gewogen, dann im Chlorstrome geglüht und wieder gewogen werden.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 438.

6) Kalisalpeter aus Chilisalpeter[1]).

Uebersicht. Die Rohstoffe (Chilisalpeter und Chlorkalium) sowie das Erzeugniss (Kalisalpeter) werden durch Analyse, der Betrieb wird durch regelmässige Ermittelung des specifischen Gewichts aller Laugen und Waschwasser mittelst Baumé'scher Aräometer beaufsichtigt.

Rohstoff. 1) **Chilisalpeter.** Siehe Abschnitt 3 dieses Capitels („Salpetersäure") S. 733 u. 734.

2) **Chlorkalium.** Der Gehalt an Kaliumchlorid (durchschnittlich 83 bis 88 Proc.) wird in bekannter Weise mittelst Platinchlorid festgestellt (S. 741).

Betrieb. 1) **Laugen.** *Aräometrische Bestimmungen.* Da die Laugen und Waschwasser ein um so geringeres specifisches Gewicht zeigen, je mehr sie sich einer mit nur einem Salze gesättigten Lösung nähern, so lässt sich aus der Abnahme des specifischen Gewichts der vom Salpeter, bezw. Kochsalz nach einander ablaufenden Waschlaugen auch die Abnahme der beigemengten Salze bis auf den jedesmal gewünschten Procentsatz verfolgen. Wird z. B. zur Entfernung des Natriumchlorids aus dem Rohkalisalpeter, welches durchschnittlich noch 11 bis 13 Proc. vom Kaliumnitrat beträgt, der Rohkalisalpeter zuerst mit kalt gesättigter Kalisalpeterlauge von nur etwa 2 Proc. Natriumchloridgehalt und 20° B. und zuletzt mit Wasser gewaschen, so braucht man dieses in der Regel nur so lange fortzusetzen, bis die ablaufende Lauge 20° B. oder weniger erreicht hat. Wenn, wie gewöhnlich, ein drei- bis viermaliges Waschen mit Lauge und ein einmaliges mit Wasser genügt, so zeigen die ablaufenden Laugen etwa folgende specifische Gewichte: Erste Lauge 40 bis 38° B., zweite 37 bis 34° B., dritte 30 bis 28° B., vierte 26 bis 24° B., fünfte 20 bis 17° B. Der Rohsalpeter enthält dann nur noch etwa 0,4 bis 0,2 Proc. Natriumchlorid und ist zum Raffiniren rein genug. Wird dann der durch Umlösen raffinirte Salpeter wie gewöhnlich noch zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Lauge etwa 12° B. zeigt, so beträgt der Gehalt des Salpeters an Natriumchlorid weniger als 0,01 Proc. Natriumchlorid. Das erste Waschwasser läuft dann mit etwa 27 bis 24° B. ab und enthält in 100 ccm 3,0 bis 2,0 g Natriumchlorid, das zweite mit 17 bis 15° B. und enthält 0,4 bis 0,2 g in 100 ccm, das dritte mit 12 bis 10° B., es enthält 0,05 g Natriumchlorid in 100 ccm. —

---

[1]) Ref. ist Herrn Dr. Behagel von Adlerskron (Höchst a. Rh.) und Herrn Dr. Fr. Vorster in Kalk für gefällige Gewähr von Auskunft sehr verpflichtet.

Ebenso lässt sich aus der Beobachtung des specifischen Gewichtes der bezüglichen Waschlaugen erkennen, wenn die Entfernung des Salpeters aus dem Kochsalz beendigt ist. Wird wie gewöhnlich das Kochsalz dreimal bei Siedhitze mit gesättigter und wenig Kaliumnitrat haltender Natriumchloridlauge ausgelaugt und zweimal mit Wasser gewaschen, so läuft das Waschwasser schliesslich heiss mit 25 bis 24° B. ab und das Kochsalz enthält dann nur noch 0,5 bis 0,3 Proc. Kaliumnitrat, es verliert davon noch durch Abtropfen während des Lagerns.

Endlich lässt sich aus dem Volumgewicht der Laugen auch die Richtigkeit des Verhältnisses der zur Umsetzung verwandten Rohmaterialien beurtheilen. Die kalte Mutterlauge, aus der der Kalisalpeter bereits auskrystallisirt ist, zeigt, wenn Chilisalpeter und Chlorkalium im richtigen Verhältniss gelöst wurden, 37 bis 38° B., war dagegen ein zu grosser Ueberschuss von Chilisalpeter genommen worden, so giebt sich dieses sofort durch ein höheres specifisches Gewicht (40 bis 43° B.) zu erkennen.

Mit der Zeit, je grösser die Menge der durch die Laugen gegangenen Rohstoffe (Chilisalpeter und Chlorkalium) ist, sammeln sich in ersteren alle in den Rohstoffen vorhanden gewesenen Verunreinigungen, wie Schwefelsäure-, Jod-, Calcium-, Magnesiumsalze (letztere bis zu 15 bis 30 Proc.) an und bewirken eine stete Zunahme des specifischen Gewichtes der Mutterlaugen bis zu 40 bis 44° B., ohne dass ein Ueberschuss von Natriumnitrat in denselben vorhanden zu sein braucht.

2) **Kochsalz.** *Bestimmung des Kaliumnitrats im Kochsalz.* Hierzu ist mit Vortheil die von Kubel modificirte Methode von Schulze (Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd und Messen des letzteren) zu verwenden. Sie lässt sich rasch und bequem ausführen und giebt genaue, gut übereinstimmende Resultate (siehe auch Abschnitt „Salpetersäure“, S. 734).

Die Lösung des Kochsalzes wird zu diesem Zwecke in einer Kochflasche mit Gasableitungsröhre gekocht, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, darauf füllt man durch eine Röhre in einer weiten Oeffnung des Stöpsels der Flasche unter Vermeidung des Zutritts von Luft Eisenchlorürlösung und Salzsäure ein und kocht. Das hierbei entwickelte Stickoxyd wird in einer Messröhre über zehnprocentiger Natronlauge aufgefangen. Man kocht so lange, bis sich das Volumen des Stickoxyds nicht mehr vermehrt. Die mitgerissene Salzsäure wird von der Natronlauge zurückgehalten [1]).

Erzeugniss. Kalisalpeter [2]). Der Kalisalpeter enthält meist nur 0,003 bis 0,005 Proc. Chlor (in Form von Natriumchlorid) — man pflegt

[1]) Kubel-Tiemann, Untersuchung von Wasser, S. 55, Zeitschr. f. anal. Chem. 1870, S. 401.

[2]) Genaue analytische Untersuchung, s. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 293 ff.

eine Reinheit bis zu 0,01 Proc. Chlor zu garantiren —, 0,2 Feuchtigkeit und Spuren von mechanischen Verunreinigungen, sehr selten noch Spuren von Natriumnitrat und Magnesiumnitrat oder Magnesiumchlorid (bei dem wiederholten Laugen und Waschen des Rohsalpeters zur Entfernung des Natriumchlorids gehen die geringen in demselben vorhandenen Mengen schon mit den ersten Waschlaugen vollständig fort). — Chlor, Magnesium- und Natriumnitrat werden durch die sogen. chemischen Salpeterproben bestimmt. Die sogen. empirischen Salpeterproben pflegen in deutschen Salpeterfabriken nicht angewandt zu werden und seien daher im Folgenden nur kurz charakterisirt. Meistens begnügt man sich mit der Prüfung auf Natriumchlorid.

Empirische Salpeterproben. 1. Die sogenannte schwedische Probe von Schwarz (Probe auf den Bruch) beruht darauf, dass geschmolzener Salpeter einen um so strahligeren Bruch zeigt, je reiner er ist. Schon $2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Natriumnitrat bewirken das Verschwinden des strahligen Gefüges; aber die Abnahme des letzteren ist dem Natriumchloridgehalt nicht proportional.

2. Die französische Methode von Riffault gründet sich auf die Thatsache, dass eine reine, bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Salpeterlösung bei dieser Temperatur keinen Salpeter, sondern nur fremde Salze zu lösen vermag. Behandelt man daher eine grössere Menge der gegebenen Probe wiederholt mit reinen Salpeterlösungen, so drückt das Gewicht des zurückbleibenden Salpeters den Gehalt der Probe an Kaliumnitrat aus. Man findet denselben erfahrungsmässig stets um 2 Proc. zu hoch (durch Verdunstung von Wasser der Lösung beim Filtriren, Trocknen u. s. w.). Fehlerquellen liegen ausserdem darin, dass die im Salpeter etwa enthaltenen Verunreinigungen, welche sich nicht in Salpeterlösung lösen (z. B. mechanische Beimengungen), als reiner Salpeter gefunden werden, ferner dass eine gesättigte Salpeterlösung nach der Aufnahme von Natriumchlorid wahrscheinlich in Folge theilweiser Umsetzung ($KNO_3 + NaCl = NaNO_3 + KCl$) im Stande ist, neue Mengen von Salpeter aufzunehmen. Dadurch sind Schwankungen bis zu $2^1/_2$ Proc. bedingt.

3. Die österreichische Salpeterprobe von Huss gründet sich darauf, dass eine Salpeterlösung Krystalle abscheidet, sobald die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt; 40 Theile Kaliumnitrat, in 100 Thln. Wasser von 56,25° C. gelöst, beginnen bei 25,31° C. zu krystallisiren. 40 Theile eines zu prüfenden Salpeters, unter obigen Verhältnissen gelöst, werden sich bei einer um so viel niedrigeren Temperatur abzuscheiden anfangen, als sie fremde Salze enthalten. Eine von Huss entworfene Tabelle gestattet, die Menge der letzteren aus der Temperatur, bei der die Krystallisation begonnen, abzulesen. Die Probe ist genau, wenn man das während des Lösens verdampfte Wasser wieder ersetzt, ferner die warme Lösung zur Entfernung unlöslicher Stoffe, welche die Kry-

stallisation beschleunigen würden, rasch filtrirt und das Thermometer genau controlirt.

Chemische Salpeterprobe. 1) Gehalt an Chlor. Auf dasselbe wird meist nur qualitativ mit Silbernitrat in einem Probirröhrchen geprüft, da bei einiger Uebung aus der Stärke der Trübung der Grad der Reinheit des Salpeters sicher beurtheilt werden kann. Nur (selten) wenn die Trübung verhältnissmässig stark ist, wird eine quantitative Chlorbestimmung vorgenommen. Durch Titriren mit Silbernitrat ist dies nicht möglich, da sich die Endreaction bei so grossem Ueberschusse von Kaliumnitrat, wie hier vorhanden, nicht sicher erkennen lässt und immer erst dann deutlich eintritt, wenn bereits Silberlösung im Ueberschuss zugesetzt worden ist. Man würde daher stets zu viel Chlor finden und schlägt deshalb den gewichtsanalytischen Weg ein. Es werden zweckmässig 250 bis 500 g Kalisalpeter angewandt, da bei kleineren Mengen von Substanz eine genaue Bestimmung schwer zu erzielen ist.

Nach gefälliger Mittheilung von Herrn Fr. Vorster geschieht die Prüfung in der Art, dass 10 g des Salpeters in wenig Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung titrirt werden unter Anwendung von Bikaliumchromat als Indicator. Es muss bei Verbrauch von 0,3 ccm Silberlösung deutliche Rothfärbung eintreten; geschieht dies, so würde die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors unter 0,01 Proc. NaCl ergeben.

2) Gehalt an Magnesiumsalzen. Man versetzt eine gesättigte Salpeterlösung (50 bis 100 g Salpeter) mit Ammoniak und Binatriumphosphatlösung. Da stets nur Spuren von Magnesiumsalzen vorhanden sind, so entsteht ein Niederschlag oft erst nach 12 Stunden.

3) Gehalt an Natriumnitrat. Die Prüfung wird am besten nach Nöllner's Verfahren[1]) mit Hülfe des Mikroskops ausgeführt. Man lässt zu diesem Zweck, um das Natriumnitrat in möglichst wenig Flüssigkeit zu concentriren, den Salpeter einige Stunden an der Luft stehen, wobei das Natriumnitrat zerfliesst und sich auf einem Trichter durch wenig Wasser vorwaltend auslaugen lässt. Man dampft die Lauge ein, lässt krystallisiren und die Krystalle abermals zur Zerfliessung des Natriumnitrats stehen, laugt wieder aus und so fort, bis man eine sehr natriumnitratreiche Flüssigkeit erhalten hat, die man krystallisiren lässt. Dabei giebt Kaliumsalpeter Prismen, Natriumsalpeter Rhomboeder, Kaliumchlorid und Natriumchlorid geben Würfel mit Treppen, die man, besonders mit dem Polarisationsmikroskop gesehen, deutlich unterscheiden kann.

[1]) Dingl. Journ. **186** [1867], 333.

7) Ammoniakverbindungen aus Gaswasser[1]).

Uebersicht. Das von den Gasanstalten gelieferte und in neuerer Zeit als Nebenproduct bei der Steinkohlenverkokung gewonnene Ammoniakwasser wird gewöhnlich nur in roher Weise mit dem Aräometer auf seinen Gehalt an Ammoniak geprüft. Von den Erzeugnissen untersucht man das Aetzammoniak auf seine Stärke und Reinheit, das Ammonsulfat auf Abwesenheit von Ammoniumcyanid und -Sulfocyanid, da es hauptsächlich für die Landwirthschaft verwandt wird und diese Verunreinigungen Pflanzengifte sind.

Rohstoff. Gaswasser. Dasselbe enthält neben dem Hauptbestandtheile, den Ammoncarbonaten (Gehalt 0,3 bis 3 Proc.), kleine Mengen von Ammonhydrosulfid, -chlorid, -hyposulfit, -cyanid und -rhodanid. Die Prüfung geschieht gewöhnlich vermittelst der Baumé-Spindel[2]), indem man hier einen Grad Baumé einem Gehalte von etwa 0,6 Proc. NH_3 entsprechend annimmt. Da das Gaswasser wechselnde Mengen von Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen enthält und das Mengenverhältniss der verschiedenen Bestandtheile kein feststehendes ist, so liefert diese Methode nur annähernde Werthe. Bei Verarbeitung von Gaswässern derselben Gasanstalt reicht jedoch die Bestimmung des specifischen Gewichts, wenn sie von Zeit zu Zeit durch eine Ammoniakbestimmung controlirt wird, aus. — Ein Verfahren zur genauen Analyse des Gaswassers s. Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl., S. 474. Nach Chem. Ind. 1883, S. 209 hat S. Dyson im Journ. soc. chem. ind. 1883, p. 229 eine ausführliche Arbeit über qualitative und quantitative Untersuchung des Gaswassers veröffentlicht.

Ammoniakbestimmung. Diese geschieht in bekannter Weise durch Titriren. Man muss dabei beachten, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern bis zur vollständigen Verjagung des Kohlendioxyds im Kochen gehalten wird. Als Indicator ist alkoholische Corallinlösung sehr zu empfehlen. Sie gestattet viel schärfer als Lackmus die Farbenänderung in der gefärbten Flüssigkeit zu erkennen und lässt sich unverändert aufbewahren.

Bestimmung aller, auch der nicht alkalisch reagirenden Ammoniumsalze. Eine solche ist nur selten nöthig, da die Menge dieser Salze in den meisten Gaswässern überhaupt nicht bedeutend ist und bei Anwendung derselben Kohlen (zur Gasfabrikation) nur wenig

---

[1]) Ref. ist Herrn Dr. B. Jaffé (Berlin) für gefällige Auskunftertheilung sehr verpflichtet.

[2]) Vergleiche S. 684.

wechselt. Sie geschieht in bekannter Weise durch Destillation des Gaswassers mit Kalkmilch oder Natronlauge, Auffangen des Destillates in Normalsäure und Zurücktitriren.

Erzeugniss bezw. **Betrieb.** 1) **Aetzammoniak.** Dieses prüft man auf seine Stärke mittelst des Aräometers. Das specifische Gewicht der verschiedenen im Handel verlangten Sorten schwankt zwischen 0,975 und 0,895. Hinsichtlich der Reinheit verlangt man von dem zu technischen Zwecken verwandten Producte, dass es farblos, klar und frei von Ammonhydrosulfid sei, auf welch' letzteres in bekannter Weise geprüft wird. Die reineren Sorten dürfen auch kein sogenanntes Empyreuma enthalten. Ist dies dennoch der Fall, so färbt sich das Ammoniak beim Neutralisiren mit Schwefel- oder Salpetersäure grünlichgelb bis roth und zeigt nach dem Neutralisiren einen eigenthümlichen Geruch. Die ganz reinen Sorten endlich sollen absolut frei von Cyan und Chlor sein und dürfen daher nach dem Neutralisiren durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Nach Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 2) kommt von den Tabellen über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit nur die von Carius der Wahrheit nahe. Dieselbe ist deshalb nebenstehend abgedruckt.

2) **Schwefelsaures Ammoniak**[1]). Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht in den Fabriken häufig durch Verbrennen mit Natronkalk; das Verfahren ist aber schon deswegen ungenau, weil es mit zu geringer Menge Substanz ausgeführt wird und weil sich aus einem Posten von vielen Tonnen eine Probe von wenigen Decigrammen nicht genau ziehen lässt. Genauer verfährt man daher nach dem oben erwähnten Verfahren: Austreiben des Ammoniaks aus einer bestimmten Menge durch Kochen mit Alkalilauge, Auffangen desselben in Normalsäure und Zurücktitriren. Die Prüfung auf Ammoniumrhodanid erfolgt qualitativ durch Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung (vergl. auch Lunge, Taschenbuch für Soda, Pottasche und Ammoniakfabrikation, S. 173).

3) **Salmiak.** Derselbe kommt krystallisirt, sublimirt und in Hutform in den Handel. Er wird auf nichtflüchtige Beimengungen (auch auf Metalle) in bekannter Weise geprüft. — Der sublimirte Salmiak ist reiner als der auf anderem Wege gewonnene.

4) **Kohlensaures Ammoniak** (von wechselnder Zusammensetzung). Es wird auf Schwefelsäure, Salzsäure, nichtflüchtige Beimengungen (Kalk, Blei) und Hyposulfit, auf letztere durch Versetzen mit Essigsäure und Silbernitrat (bei Gegenwart von Hyposulfit entsteht ein weisser, sich bald schwärzender Niederschlag) geprüft.

---

[1]) S. das Nähere im Cap. „Handelsdünger".

Tabelle über das specif. Gewicht von Ammoniakflüssigkeit bei 14° nach Carius.

Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak	Spec. Gew.	Proc. Ammoniak
0,8844	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8848	35,8	0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8852	35,6	0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8856	35,4	0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0,8860	35,2	0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,8864	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,8868	34,8	0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,8872	34,6	0,9011	28,6	0,9174	23,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,8877	34,4	0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,8881	34,2	0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,8885	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,8889	33,8	0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,8894	33,6	0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,8898	33,4	0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,8903	33,2	0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
0,8907	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,8911	32,8	0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,8916	32,6	0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,8920	32,4	0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,8925	32,2	0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,8929	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,8934	31,8	0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
0,8938	31,6	0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,8943	31,4	0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
0,8948	31,2	0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,8953	31,0	0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,8957	30,8	0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,8962	30,6	0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,8967	30,4	0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,8971	30,2	0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

Lunge hat am oben angegebenen Orte auch nachfolgende Tabelle bekannt gegeben.

* Tabelle über das Volumgewicht der Lösungen von gewöhnlichem kohlensaurem Ammoniak ($H.NH_4.CO_3 + NH_4.CO_2.NH_2$) bei 15° C. nach Lunge.

Specif. Gew. bei 15°	Grade Baumé	Grade Twaddell	Grade Fleischer	Procent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des specif. Gewichtes für ± 1° C.
1,005	0,6	1	0,5	1,66	0,0002
1,010	1,4	2	1,0	3,18	0,0002
1,015	2,1	3	1,5	4,60	0,0003
1,020	2,7	4	2,0	6,04	0,0003
1,025	3,4	5	2,5	7,49	0,0003
1,030	4,1	6	3,0	8,93	0,0004
1,035	4,7	7	3,5	10,35	0,0004
1,040	5,4	8	4,0	11,86	0,0004
1,045	6,0	9	4,5	13,36	0,0005
1,050	6,7	10	5,0	14,83	0,0005
1,055	7,4	11	5,5	16,16	0,0005
1,060	8,0	12	6,0	17,70	0,0005
1,065	8,7	13	6,5	19,18	0,0005
1,070	9,4	14	7,0	20,70	0,0005
1,075	10,0	15	7,5	22,25	0,0006
1,080	10,6	16	8,0	23,78	0,0006
1,085	11,2	17	8,5	25,31	0,0006
1,090	11,9	18	9,0	26,82	0,0007
1,095	12,4	19	9,5	28,33	0,0007
1,100	13,0	20	10,0	29,93	0,0007
1,105	13,6	21	10,5	31,77	0,0007
1,110	14,2	22	11,0	33,45	0,0007
1,115	14,9	23	11,5	35,08	0,0007
1,120	15,4	24	12,0	36,88	0,0007
1,125	16,0	25	12,5	38,71	0,0007
1,130	16,5	26	13,0	40,34	0,0007
1,135	17,1	27	13,5	42,20	0,0007
1,140	17,8	28	14,0	44,29	0,0007
1,1414	17,9	28,28	14,14	44,90	0,0007

8) Sulfat.

Uebersicht. Rohstoff. Die Untersuchung des Steinsalzes oder des Kochsalzes siehe Seite 760. Bezüglich der Rückstände von der Salpeterfabrikation, des Pfannensteins der Salinen u. s. w., welche mitunter verwandt werden, und der Schwefelsäure sei auf die betreffenden Artikel verwiesen. Im Kochsalz ist der Gehalt an Calciumsulfat, der oft auf 8 Proc. steigt, sehr störend, die Schwefelsäure wird als ungereinigte Kammer-, Pfannen- und Thurmsäure, 59 bis 60° B. stark, verwandt.

Betrieb und **Erzeugniss.** Bei Untersuchung des Sulfates für den eigenen Gebrauch (zur Sodafabrikation) wird meist nur der Gehalt an freier Säure [1]) beziehungsweise Mononatriumsulfat und an Natriumchlorid ermittelt. In Sulfat für den Verkauf (zur Glasfabrikation etc.) werden freie Säure, Wasser, Eisen (dasselbe ist als Ferro- und als Ferrisulfat vorhanden), Sand, Chlor und Calciumoxyd beziehungsweise Calciumsulfat bestimmt.

Das Sulfat für den Verkauf stellt eine gelbliche, grünlich weisse, oft rein weisse, mehr oder weniger feinkörnige Masse dar, welche häufig mit grösseren, geschmolzenen Klumpen durchsetzt ist, die vielfach Natriumchlorid enthalten, oft fast ganz daraus bestehen. Je feinkörniger ein Sulfat ist, desto besser ist es daher in der Regel. Eine schmutzig graue Farbe und körnig gesinterte Beschaffenheit zeigt unvollständige Umwandlung des Kochsalzes an. — Der Gehalt schwankt zwischen 93 und 99 Proc. Binatriumsulfat, 0,6 und 2,5 Proc. freier Schwefelsäure, 0,8 und 1,2 Proc. Calciumsulfat, 0,1 und 2,6 Proc. Natriumchlorid, 0,2 und 4,5 Proc. Wasser, 0,1 und 0,5 Proc. in Säuren Unlöslichem; das Sulfat enthält ausserdem wechselnde (kleine) Mengen von Eisen-, Aluminium-, mitunter auch von Magnesiumsulfat. Als Grenze für die Brauchbarkeit von Sulfat bezeichnet Lunge einen Gehalt von 1 Proc. an Natriumchlorid und $1^1/_2$ Proc. an freier Säure (als SO_3 berechnet), doch dürfen beide nicht gleichzeitig vorhanden sein.

Eigenschaften u. s. w. des Sulfates für die Sodafabrikation siehe Abschnitt „Soda", S. 771.

Zur Untersuchung von Sulfat für den Verkauf [2]) befanden sich bisher drei Verfahren in den Fabriken im Gebrauch. (In manchen

[1]) Unter „freier Säure" versteht man meistens nicht nur die geringe Menge Schwefelsäure im Sulfat, welche durch Neutralisiren mit Normalalkali angezeigt wird, sondern auch die an Aluminium und Eisen gebundene. Man berechnet sie gewöhnlich als Schwefeltrioxyd.

[2]) Genaue analytische Untersuchung s. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., **2**, 315. Eine Zusammenstellung von Analysen von Sulfat siehe Lunge, Sodaindustrie **2**, 10.

westenglischen Fabriken werden nach Lunge nur freie Säure und Natriumchlorid bestimmt, man berechnet 0,75 Proc. für Kieselsäure und Eisenoxyd und betrachtet den Rest als Binatriumsulfat. Der oft erhebliche, bei Siedesalz 1 Proc., bei Steinsalz noch mehr betragende Calciumgehalt wird also gar nicht berücksichtigt.)

Die jetzt in Deutschland durch den Verein der Sodafabrikanten allgemein anerkannten Untersuchungsmethoden sind unten ausser den drei älteren Verfahren wörtlich nach Lunge's Taschenbuch wiedergegeben.

Rohstoff. * Steinsalz und Kochsalz.

Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im bedeckten Platintiegel (um Verknistern zu verhindern) erst ganz allmälig erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten.

Unlösliches. 5 g werden aufgelöst, das Unlösliche wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Chlor. Man wägt 5,85 g des feuchten Salzes ab, löst zu 500 ccm auf, entnimmt 25 ccm der Lösung mit einer Pipette und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung unter Zusatz von so viel Lösung von Kaliumchromat, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Die Silberlösung wird aus einer 50 ccm-Bürette zugesetzt, bis der Niederschlag auch nach dem Umschütteln deutlich, aber schwach, rosa gefärbt erscheint. Wenn man von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter 0,2 für die zur Färbung verwendete Menge Silberlösung abzieht und den Rest mit 2 multiplicirt, erhält man direct den Procentgehalt des Salzes an NaCl.

Kalk. Man löst 5 g des Salzes, nöthigenfalls mit Hülfe von etwas Salzsäure. Bei unreinem Steinsalz muss man längere Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmen, um allen Gyps zu lösen und dann von etwa vorhandenem Thon abfiltriren; bei nicht thonigem Salze soll sich alles bis etwa auf Sandkörnchen u. dergl. lösen. Aus der klaren Lösung fällt man den Kalk mit Ammoniak und Ammonoxalat, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab, trocknet und verwandelt ihn durch 20 Minuten langes Glühen über dem Gebläse (weit bequemer, aber in einem Hempel'schen Gasöfchen oder dem Patentbrenner von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstrasse 58) in Aetzkalk. 1 Thl. CaO entspricht 2,4286 $CaSO_4$ und wird als solches in Rechnung gestellt.

Betrieb und **Erzeugniss. Sulfat.** * A) *Verfahren nach Lunge's Taschenbuch.*

a) Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm, pipettirt 50 ccm heraus, setzt Lackmustinctur oder Methylorange hinzu und titrirt mit Normalnatron. Jeder Cubikcentimeter der Lauge entspricht 1 Proc. SO_3. Man berechnet die ganze Acidität auf SO_3, also auch HCl, sowie $NaHSO_4$ und sauer reagirende Eisen- und Thonerdesalze. Wenn man bei grösseren Mengen von Eisen- und Thonerdesalzen deren Einfluss auf diese Be-

stimmung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indicator, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien Säure und des Bisulfats anzeigen.

b) Natriumchlorid. Von der für die Bestimmung der Säure angefertigten Lösung neutralisirt man 50 ccm mit Normalnatronlauge, versetzt mit wenig Kaliumchromatlösung und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im Ganzen) entspricht 0,146 Proc. NaCl. Man kann sich auch einer Lösung bedienen, welche im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthält und pro Cubikcentimeter 0,001 g NaCl anzeigt; von dieser entspricht im vorliegenden Falle jeder Cubikcentimeter 0,025 Proc. NaCl.

c) Eisen. Man löst 10 g Sulfat in Wasser, reducirt die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titrirt mit Chamäleon.

d) In Wasser Unlösliches wird wie gewöhnlich bestimmt.

e) Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nöthig mit Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Salmiak und Ammoniak hinzu, fällt mit Ammonoxalat, glüht und wägt als CaO; etwaiges Fe_2O_3 ist in Abzug zu bringen.

f) Magnesia wird im Filtrat von der Kalkbestimmung durch Zusatz von Ammonphosphat gefällt; man lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, trocknet, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat. 1 Thl. derselben ist = 0,36036 MgO.

g) Thonerde. Man fällt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt, glüht den Niederschlag, wägt ihn und zieht das Gewicht des nach c) gefundenen Eisenoxyds ab; der Rest = Al_2O_3.

h) Natriumsulfat. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt Kalk (zusammen mit Thonerde und Eisen) wie unter e), filtrirt ab, dampft das Filtrat mit wenigen Tropfen reiner Schwefelsäure zur Trockne ein, glüht nach Zusatz eines Stückchens Ammoncarbonat und wägt. Von dem gefundenen Gewicht zieht man ab 1) das gefundene Chlornatrium, berechnet auf Natriumsulfat (1,000 NaCl = 1,2136 $NaSO_4$, oder jeder verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalsilberlösung = 0,00177 g $NaSO_4$); 2) die gefundene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$ (1,000 MgO = 3,000 $MgSO_4$). Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

B) *Aeltere Verfahren.* a) Um die Summe der freien Säure und des Wassers zu ermitteln, glüht man 10 g Sulfat in einer Porcellanschale unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat und wägt zurück. Die Säure für sich wird in einer frischen, nicht geglühten Probe acidimetrisch (wie oben) bestimmt. Die Menge des Eisens ermittelt man, indem das geglühte Sulfat in Wasser aufgelöst und der Rückstand abfiltrirt wird, man wägt ihn, behandelt mit Salzsäure und bestimmt das Eisen wie gewöhnlich (fast immer ohne Rücksicht auf etwa in kleinen Mengen vorhandenes Al_2O_3); der bei der Behandlung des obigen Rück-

standes mit Salzsäure bleibende Rest gilt als Sand. In dem ersten Filtrate werden Chlor und Calcium, ersteres durch Titration, letzteres als Oxalat bestimmt.

b) Um das Glühen und damit etwaige Salzsäureverluste zu vermeiden, trocknet man zur Wasserbestimmung bei 100°, wägt, löst dann zur Ermittelung des Rückstandes in Wasser, bestimmt das Gewicht des Rückstandes (Sand und etwas Eisenoxyd) und in verschiedenen Theilen der Lösung (nachdem dieselbe auf ein bestimmtes Volum gebracht ist) freie Säure, Chlor, Calcium, Eisen u. s. w.

c) *De Koninck's Methode*[1]). Die Lösung von 50 g Sulfat wird in einen Literkolben filtrirt; den Rückstand wäscht man aus und glüht ihn. Zur Bestimmung der freien Säure werden vom Filtrate, welches auf 1 Liter gebracht ist, 300 ccm mit Ammoniak titrirt. Man setzt davon zu, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit sich bläut und das Eisentrihydroxyd sich niederzuschlagen beginnt; fügt noch etwas mehr Lackmustinctur hinzu und titrirt mit Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit eben röthlich erscheint. — Aluminium und Eisen werden in 200 ccm der Lösung nach Zusatz von Chlor- oder Bromwasser durch Fällen mit Ammoniak bestimmt, das Calcium in dem Filtrat davon durch Ammonoxalat. Man bestimmt auch wohl Aluminium, Eisen und Calcium zusammen. Der Chlorgehalt beziehungsweise der an Natriumchlorid wird in 100 ccm durch Titriren mit Silbernitratlösung ermittelt, wobei man die Wirkung der freien Säure durch Boraxlösung neutralisirt. Da de Koninck die Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° für ungenau hält, weil bei dieser Temperatur noch Wasser zurückgehalten werde und das Mononatriumsulfat (sogen. Bisulfat) schon auf das Kochsalz unter Entbindung von Salzsäure einwirke, so bestimmt er das Wasser indirect und zwar durch Erhitzen von 2 g Sulfat im bedeckten Platintiegel bis zum Schmelzen, wobei Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure fortgehen. Von dem Verluste zieht er erstens die „freie" Schwefelsäure ab und rechnet ferner auf 1 g beim Glühen durch Schwefelsäure zersetztes Natriumchlorid 0,214 g hinzu, da durch die Zersetzung von $2\,NaCl = 117$ Theilen statt $H_2SO_4 = 98$ Theilen nur $2\,HCl = 73$ Theile Salzsäure entweichen, also $98 - 73 = 25$ Theile, demnach auf 1 g NaCl $\frac{25}{117} = 0{,}214$ g Verlust zu wenig erhalten sind.

9) Salzsäure.

Uebersicht. Ueber die Rohstoffe zur Fabrikation der Salzsäure, welche bis jetzt bekanntlich als Nebenproduct bei der Darstellung

[1]) Revue universelle **35**, 366; **39**, 394. Chem. News **33**, 252. Kerl-Stohmann, 3. Aufl., **5**, 298.

von Sulfat gewonnen wird, siehe das Letztere. Innerhalb des Betriebs wird auf die Stärke der Säure und die Vollständigkeit der Condensation geprüft. Im fertigen Erzeugniss bestimmt man den Gehalt der Säure und untersucht auf Verunreinigungen.

Betrieb. Das Pfannengas soll bis auf $^1/_2$ oder 1 Proc., und zwar als starke Säure gewonnen werden. Das Muffelgas sowie das Gas aus offenen Flammöfen wird, das erstere häufig, das letztere stets mit Hülfe eines Waschthurmes, und daher zum Theil in Gestalt schwacher Säure, erhalten.

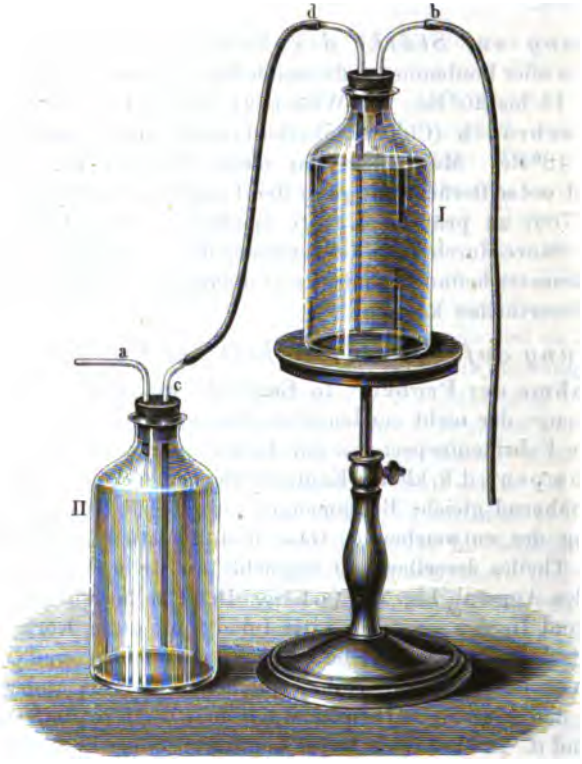
Prüfung auf Stärke der Säure. Die aus den Thürmen bezw. Trögen oder Bonbonnes abfliessende Säure muss für den Verkauf im Sommer 15 bis 20° Bé., im Winter 21 bis 22° Bé. zeigen; für den eigenen Verbrauch (Chlorfabrikation) macht man häufig Säure von nur 15 bis 18° Bé. Man pflegt nur einige Mal des Tages Proben zu nehmen und unter Berücksichtigung der Temperatur mit dem Aräometer (Tabelle S. 766) zu prüfen. Lunge empfiehlt, die aus den Apparaten abfliessende Säure durch einen Glascylinder fliessen zu lassen, in welchem sich ein Aräometer befindet, so dass man unausgesetzt und ohne Weiteres die Stärke beurtheilen kann.

Prüfung auf Vollständigkeit der Condensation.

Entnahme der Proben. In England, wo in Folge der „Alkali-Act" die Menge der nicht condensirten Salzsäure controlirt wird, bedienen sich die Fabrikeninspectoren zur Entnahme der Proben sogenannter „Fingerpumpen", d. h. kleiner Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen annähernd gleiche Raummengen ausgeben. Lunge befürwortet die Messung der entweichenden Gase und die ständige Prüfung eines bestimmten Theiles derselben. Er empfiehlt, an Stelle der Fingerpumpen, den folgenden Apparat, Fig. 173 (a. f. S.). Derselbe besteht aus zwei Glasflaschen I und II, von circa $2^1/_2$ Liter Inhalt, mit guten Kork- oder noch besser Kautschukstöpseln, welche zweimal durchbohrt sind. In jedem Stöpsel steckt ein dicht unter ihm endendes, und ein anderes bis auf den Boden der Flasche reichendes Knierohr. Erstere heissen *a* und *b*, letztere *c* und *d*. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Kautschukschlauch verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit dem Apparate, durch welchen Luft bezw. Gas und andere Dämpfe gesaugt werden sollen, also z. B. mit einer kleinen Woulf'schen Flasche, welche Wasser enthält, und welche mit dem Ausführungsrohre der Condensationsvorrichtung in Verbindung steht. Die eine Flasche, also z. B. I, wird auf einem Holzgestell, auf Ziegeln oder dergleichen so hoch aufgestellt, dass ihr Boden sich höher als der Hals von II befindet. Wenn man nun *b* mit dem Arbeitsapparat verbindet, und an *a* einen Augenblick saugt, so fängt der von *c*, *d* und dem Gummischlauch gebildete Heber an zu fliessen und durch *b* wird Luft aspirirt. Wenn der Inhalt von I ausgeflossen

ist, nimmt man den Schlauch von *b* fort, stellt die beiden Flaschen um, so dass jetzt II oben zu stehen kommt, und steckt den Schlauch auf *a* auf; die Verbindung zwischen *c* und *d* bleibt unberührt. Man braucht nur an *b* zu saugen, um den Apparat wieder spielen zu lassen; gewöhnlich bleibt aber in dem Rohre *d* noch so viel Wasser in Form von Perlen stehen, dass der Heber gleich wieder von selbst zu laufen anfängt. Man ermittelt ein- für allemal das Volumen oder Gewicht der Wassermenge, welche aus den Flaschen ausfliesst, unabhängig von der kleinen Wasser-

Fig. 173.

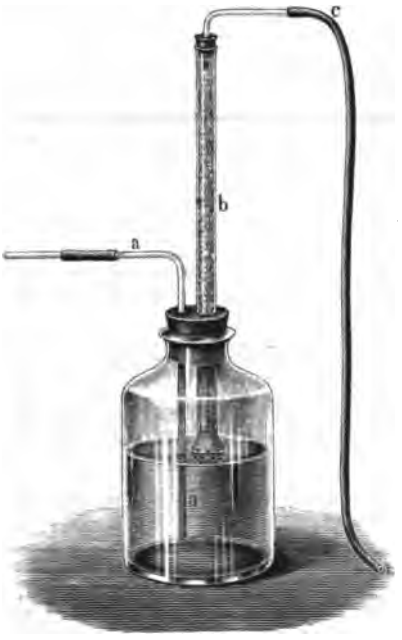


menge, die immer zurückbleibt, welche aber in beiden Flaschen so nahe wie möglich gleich sein muss; auch kann man natürlich, zu genaueren Ermittelungen, die Flaschen noch mit einer angeklebten Papierscala versehen.

Zur Verbindung des Absorptionsapparates mit der Gasquelle wird durch ein etwa 25 mm weites Loch in den Leitungsröhren mittelst Kork ein bis in die Mitte des Leitungsrohres reichendes Glasrohr und zwar so eingesetzt, dass keine sich etwa verdichtende Säure hineingelangen kann; das Glasrohr ist mit der Absorptionsflasche und diese ist mit dem Aspirator verbunden.

Absorption. Als Absorptionsmittel verwendet man destillirtes Wasser, sehr verdünnte Natriumcarbonat- oder eine gemessene Menge titrirter Silbernitratlösung. Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Absorption empfiehlt Lunge folgenden Apparat, Fig. 174. Das Gas tritt durch das Rohr *a*, wie gewöhnlich nahe am Boden der Flasche, also unter dem Wasserspiegel, ein, der Austritt erfolgt durch das weite Rohr *b*, welches bei *c* mit dem Aspirator verbunden ist. Das Rohr *b* ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken gefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben; der Gasstrom reisst dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit nach *b*, wo Gas und Flüssigkeit durch die Glasbrocken zu Schaum vertheilt werden und in innige Berührung mit einander kommen. Das Rohr *b* muss ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesogen wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr nehmen, welches durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Fig. 174.



Da die fraglichen Gase stets Schwefeldioxyd enthalten (durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure auf die in dem Condensationsthurm enthaltenen Koks entstanden), so empfiehlt Lunge, um bei der Titrirung der Salzsäure die Mohr'sche Methode (Kaliumchromat als Indicator) verwenden zu können, das Schwefeldioxyd durch Chamäleon (unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses) zu oxydiren, dann mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und nun in bekannter Weise zu titriren.

Cl. Winkler[1]) empfiehlt das Gasgemenge durch den von ihm mitgetheilten Zählapparat[2]) zu messen, und durch eine titrirte Silberlösung absorbiren zu lassen. Man erfährt dann den Betrag durch Rücktitrirung.

Erzeugniss. Salzsäure. *Gehalt derselben.* Diese ermittelt man fast immer mit dem Aräometer, selten acidimetrisch. Unter den

[1]) Chem. Unters. d. Fabrikgase. — [2]) A. a. O. S. 105, Fig. 54.

* Tabelle über den Gehalt der Salzsäure bei 15°C. (Kolb, Compt. rend. 74, 337).

Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. S. 123.

Spec. Gew.	Grade Baumé	Grade Twaddell	Grade Fleischer	100 Gewichtstheile enthalten Theile						1 Liter enthält Gramm					
				HCl	Säure von					HCl	Säure von				
					18°B.	19°B.	20°B.	21°B.	22°B.		18°B.	19°B.	20°B.	21°B.	22°B.
1,000	0	—	0	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1	3	3	3	3	3
1,007	1	1,4	0,7	1,5	5,3	5,0	4,7	4,4	4,2	15	53	53	47	44	42
1,014	2	2,8	1,4	2,9	10,2	9,6	9,0	8,6	8,1	29	102	96	91	87	82
1,022	3	4,4	2,2	4,5	15,8	14,9	14,1	13,3	12,6	46	164	152	144	136	129
1,029	4	5,8	2,9	5,8	20,4	19,4	18,1	17,1	16,2	60	211	199	186	176	167
1,036	5	7,2	3,6	7,3	25,7	24,2	22,8	21,5	20,4	76	267	252	236	223	211
1,044	6	8,8	4,4	8,9	31,8	29,5	27,8	26,2	24,4	93	333	308	290	274	255
1,052	7	10,4	5,2	10,4	36,6	34,5	32,6	30,7	29,1	109	384	361	343	323	306
1,060	8	12,0	6,0	12,0	42,3	39,7	37,6	35,4	33,6	127	447	421	399	375	356
1,067	9	13,4	6,7	13,4	47,2	44,3	41,9	39,5	37,5	143	503	473	447	421	400
1,075	10	15,0	7,5	15,0	52,8	49,7	46,9	44,2	42,0	161	567	534	504	475	452
1,083	11	16,6	8,1	16,5	58,1	54,6	51,6	48,7	46,4	179	630	592	559	528	503

1,100	13	20,0	10,0	19,9	70,0	65,9	62,3	58,7	55,7	219	771	725	685	646	613
1,108	14	21,6	10,8	21,5	75,7	71,2	67,3	63,4	60,2	238	838	788	746	702	667
1,116	15	23,2	11,6	23,1	81,3	76,4	72,3	68,1	64,7	258	904	857	807	760	721
1,125	16	25,0	12,5	24,8	87,3	82,0	77,6	73,2	69,4	279	982	923	873	824	781
1,134	17	26,8	13,4	26,6	93,6	88,0	83,3	78,5	74,5	302	1063	1000	945	890	845
1,143	18	28,6	14,3	28,4	100,0	94,0	88,9	83,0	79,5	325	1144	1076	1016	949	909
1,152	19	30,4	15,2	30,2	106,3	100,0	94,5	89,0	84,6	348	1225	1152	1089	1025	975
1,157	19,5	31,4	15,7	31,2	109,8	103,3	97,7	92,0	87,4	361	1271	1195	1130	1064	1011
1,161	20,0	32,2	16,1	32,0	112,6	105,9	100,0	94,4	89,6	372	1309	1231	1161	1096	1040
1,166	20,5	33,2	16,6	33,0	115,6	109,2	103,3	97,3	92,4	385	1355	1274	1204	1129	1077
1,171	21,0	34,2	17,1	33,9	119,3	112,2	106,1	100,0	94,9	397	1397	1314	1242	1171	1111
1,175	21,5	35,0	17,5	34,7	122,1	114,9	108,6	102,4	97,2	408	1436	1350	1276	1203	1142
1,180	22,0	36,0	18,0	35,7	125,7	118,2	111,7	105,3	100,0	421	1482	1394	1318	1243	1180
1,185	22,5	37,0	18,5	36,8	129,5	121,8	115,2	108,6	103,0	436	1535	1443	1365	1287	1220
1,190	23,0	38,0	19,0	37,9	133,4	125,4	118,6	111,8	106,1	451	1587	1493	1411	1330	1263
1,195	23,5	39,0	19,5	39,0	137,3	129,1	122,0	115,0	109,2	466	1640	1542	1458	1374	1305
1,199	24,0	39,8	19,9	39,8	140,2	131,7	124,6	117,4	111,4	477	1679	1579	1494	1408	1336
1,205	24,5	41,0	20,5	41,2	145,0	136,4	130,0	121,5	115,4	496	1746	1642	1567	1464	1391
1,210	25,0	42,0	21,0	42,4	149,2	140,3	132,7	125,0	119,0	513	1806	1698	1606	1513	1440
1,212	25,5	42,4	21,2	42,9	151,0	142,0	134,3	126,6	120,1	520	1830	1721	1628	1534	1456

Aräometern[1]) hat das englische von Twaddell den Vorzug, dass seine Grade sich durch je 0,005 spec. Gew. unterscheiden und innerhalb der gewöhnlichen Concentrationsgrade fast genau den Procentgehalt der Säure an HCl anzeigen. Zur Feststellung des Procentgehaltes der Säure aus dem specifischen Gewichte dient die vorhergehende Tabelle.

Die folgende Tabelle von Kremers[2]) gestattet die Aenderungen des Volums einer Salzsäure durch Aenderung der Temperatur zu ermitteln; dabei ist 19,5° als Normaltemperatur angenommen. Man wird nach der im Taschenbuch für Sodafabrikation, S. 124 ff., enthaltenen neuen Temperaturreductionstabelle nicht sehr weit von der Wahrheit abbleiben, wenn man für jeden ± Grad C. 0,0005 zum specif. Gew. hinzurechnet bezw. abzieht und bei der Ermittelung mit Baumé-spindeln

für 0 — 4° Bé. — 0,07° Bé.
„ 4 — 18° „ — 0,06° „
„ 18 — 20° „ — 0,05° „

Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderung von Kremers.

Temperatur	Specif. Gewicht 1,0401 Procentgehalt 8,9	1,0704 16,6	1,1010 25,5	1,1330 35,8	1,1608 46,6
0°	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,000707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	—
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	—

Beispiel. Eine Säure von 25,5 Proc. HCl, welche bei 19,5° das specifische Gewicht 1,101, also 13° B. zeigt, wird bei 100°: $\frac{1,101}{1,03867}$ = 1,060 specif. Gewicht = 8° B. zeigen.

Verunreinigungen. Die rohe Salzsäure enthält gewöhnlich von ihrer Bereitung her Schwefligsäure, Schwefelsäure (am häufigsten), Chlor (gewöhnlich durch einen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetrigsäure bedingt), Eisenchlorid, Arsen (in Form von Arsenchlorür, aus der rohen Schwefelsäure stammend, nach Houzeau im Mittel 0,1 g

[1]) Vergl. S. 684.
[2]) Pogg. Annal. 108, 115.

im Kilogramm). Ausserdem kann sie bei einem Gehalt des zur Fabrikation verwandten Kochsalzes an Natriumbromid oder -Jodid Brom- und Jodwasserstoffsäure enthalten. Eine gelbliche Farbe der Salzsäure kann von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Substanzen herrühren.

Schwefligsäure weist man bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid am einfachsten mit Schwefelwasserstoff nach (weisse Trübung von gebildetem Schwefel); Zinnchlorür erzeugt einen gelben Niederschlag von Zinnsulfür.

Schwefelsäure wird nach Beseitigung des grössten Theils der Salzsäure durch Verdampfen oder durch Neutralisation mittelst Baryumchlorid bestimmt. Rascher, aber nur annähernd kann man den Gehalt an Schwefelsäure durch Vergleichung der durch Baryumchlorid erzeugten Trübung mit derjenigen in Säure von bestimmtem Schwefelsäuregehalt feststellen.

Chlor wird mit (jodatfreier) Kaliumjodidstärkelösung erkannt, Eisenchlorid durch Ammonsulfid, Brom und Jod durch Zusatz von ganz wenig Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform. Arsen erkennt man im Marsh'schen Apparate, oder an der Schwärzung eines Kupferstreifens (Reinsch), oder an der Entstehung eines braunen voluminösen Niederschlages auf Zusatz von Zinnchlorür (Bettendorf).

Zur gleichzeitigen Prüfung auf Schweflig- und Arsenigsäure setzt man der zu untersuchenden Säure [1]) Jodlösung zu. Wird diese entfärbt, so ist entweder Schweflig- oder Arsenigsäure vorhanden. Man versetzt dann mit Jodlösung im Ueberschuss, giesst in ein Probirrohr, giebt einige Stückchen Zink hinzu, und verschliesst lose mit einem Kork, in den Silbernitratpapier eingeklemmt ist. Bei Anwesenheit von Arsen schwärzt sich das Papier (Arsenwasserstoff). Bei Abwesenheit von Arsen prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf Schwefligsäure, indem man zunächst die Schwefelsäure durch Baryumchlorid (im Ueberschusse) fällt, hierauf filtrirt und Jodlösung bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von Schwefligsäure entsteht dann aufs Neue ein Niederschlag von Baryumsulfat.

Prüfung auf Arsen [2]) (nach Vorschrift der Pharm. Commission). 1) 3 ccm Salzsäure und 6 ccm Wasser werden in einem 3 cm weiten Probirrohre mit Jodlösung bis zur ganz schwachen Gelbfärbung gemischt. Nach Einschiebung eines Baumwollpfropfens wird die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers verschlossen, welches in der Mitte mit einem Tropfen conc. Silberlösung (1 : 2) befeuchtet ist. Weder sogleich noch nach einer viertelstündigen Gasentwickelung darf die mit Silbernitrat benetzte Stelle eine gelbe, beim Anfeuchten mit Wasser sogleich schwarz werdende, noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung annehmen.

[1]) Hilger, Wagner's Jahresber. f. 1875, 445.
[2]) Arch. Pharm. 224, 945.

2) Man überschichtet die Salzsäure vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser. Es darf weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Einstellen in heisses Wasser (Arsensäure) ein gelber oder gelb durchscheinender Ring zwischen den Flüssigkeitsschichten entstehen, selbst nicht innerhalb einer Stunde. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure.

* *Quantitative Analyse der Salzsäure* (n. Lunge's Taschenbuch). a) Bestimmung des Chlorwasserstoffs. 10 ccm der Säure, deren specifisches Gewicht bekannt sein muss, werden mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt; 10 ccm dieser verdünnten Säure werden mit chlorfreier Soda neutralisirt. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem specifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 766 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette hinzusetzt. Dann fügt man einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titrirt mit Zehntelnormal-Silberlösung bis zur schwachen Röthung. Von der verbrauchten Lösung zieht man 0,2 ccm ab; der Rest, multiplicirt mit 0,73 und dividirt durch das specifische Gewicht der Salzsäure, ergiebt deren Procentgehalt an HCl.

b) Bestimmung der Schwefelsäure. Man neutralisirt nicht vollständig mit schwefelsäurefreier Soda und fällt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. (Wenn man nicht oder mit NH_3 neutralisirt, bekommt man zu niedrige Resultate.) 1 Thl. $BaSO_4$ entspricht 0,34335 SO_4.

c) Bestimmung des Eisens. Man reducirt zu Chlorür durch kurze Digestion mit einem Stäbchen Zink, verdünnt stark mit Wasser, setzt etwas eisenfreie Manganchlorür- oder Mangansulfatlösung hinzu und titrirt mit Zwanzigstel-Normal-Chamäleonlösung, von welcher 1 ccm 0,0028 g Fe anzeigt.

10) Soda[1]).

Uebersicht. Allgemeines. Die Rohstoffe (Sulfat, Calciumcarbonat, Kohle) unterliegen einer Prüfung bezw. Beurtheilung. — Im Betriebe werden die Rohsoda, die Sodarohlauge und der Sodarück-

[1]) Für deutsche Verhältnisse kommt allein die Soda nach Leblanc und die Ammoniaksoda in Betracht. Erstere ist nebst den innerhalb dieser Industrie sonst fabricirten Erzeugnissen (Aetznatron, Antichlor u. s. w.) im Folgenden mit Zugrundelegung der Ausführungen von Lunge (Handbuch der Sodafabrikation) eingehend behandelt. — In einem besonderen Anhange wird dann kurz (nach den gefälligen Mittheilungen des Herrn Honigmann) von den bei der Fabrikation der Ammoniaksoda gebräuchlichen analytischen Verfahren die Rede sein.

stand regelmässig untersucht. — Die Erzeugnisse (Sodasalz, raffinirte Soda, Krystallsoda, kaustisches Sodasalz, Aetznatron, Bicarbonat, event. Antichlor u. s. w.) unterliegen gleichfalls einer regelmässigen Aufsicht.

Rohstoff. *Sulfat*[1]). Dasselbe soll möglichst porös und feinpulverig oder doch schwammig sein, etwa vorhandene Knollen müssen leicht mit der Schaufel zu feinem Pulver zerschlagen werden können. Harte Knollen sind stets ein Anzeichen für die Gegenwart von unzersetztem Natriumchlorid, welches sich auch an der grobkrystalligen Textur und grauen Farbe in dem feinkörnigen, gelblichen oder weissen Sulfat erkennen lässt. Auch weisse (geschmolzene) Stücke im Inneren lassen Natriumchlorid vermuthen, da dieses leichter als Sulfat schmilzt. — Das Sulfat enthält 96 bis höchstens 97 Proc. Na_2SO_4, es darf nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proc. sogenannte freie Säure (als SO_3 berechnet) enthalten und nicht so stark geröstet sein, dass das vorhandene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist („fuchsiges Sulfat"). Analysen von Sulfat siehe Lunge, Sodaindustrie. Die Untersuchungen siehe unter Sulfat (S. 760 u. ff.).

Calciumcarbonat. Dieses wird als Kalkstein oder in Form von Kreide verwandt; es soll möglichst rein, namentlich frei von Sand, Thon und Eisen sein, welche Veranlassung zur Bildung von Alkalidoppelsilicaten und damit von Alkaliverlust geben. Am schädlichsten ist Magnesia, unschädlich sind bituminöse Bestandtheile. Analysen von Kalkstein und Kreide für die Sodaindustrie siehe Lunge, Sodandustrie II, 324. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Unlösliches und Kalk, selten auf Magnesia und Eisen, wie unten näher beschrieben.

Gebrannter bezw. gelöschter Kalk. Derselbe findet Verwendung zum Kausticiren der Sodarohlaugen bei der Verarbeitung auf kaustische Soda (Aetznatron). Im gebrannten Kalk bestimmt man Calciumoxyd und Calciumcarbonat, im gelöschten Kalk ausser diesen den Wassergehalt. Die zu diesen Ermittelungen angewendeten Verfahren (wie sie im Taschenbuch für Sodafabrikation Aufnahme gefunden haben) sind S. 787 u. 789 beschrieben; ausserdem ist eine Gehaltstabelle der Kalkmilch S. 790 (nach Mateczek) aufgenommen.

Reductions-Kohle. Fast ausschliesslich angewandt wird Steinkohle. Braunkohle ist, falls sie den zu stellenden Ansprüchen entspricht, nicht ausgeschlossen. Diese sind: 1) möglichst niedriger Aschengehalt (weniger als 10 Proc.), um die Bildung von unlöslichen Alkalidoppelsilicaten (Aluminium, Calcium) und damit Verluste an Alkali auszuschliessen; 2) möglichst niedriger Stickstoffgehalt, um die Bildung von Cyaniden zu verhindern. Eisensulfid ist, falls der Gesammtschwefel-

[1]) Vergl. S. 759.

gehalt 1,5 Proc. nicht übersteigt, unschädlich. Ob einer bituminösen oder einer wasserstoffärmeren Kohle der Vorzug zu geben ist, darüber sind die Ansichten getheilt. Man prüft auf die Höhe der Koksausbeute im Platintiegel. — Analysen von Kohlen für die Sodafabrikation s. Lunge, Sodaindustrie II, 330. Beschreibung der Untersuchungen s. S. 787 ff.

Betrieb. *Rohsoda.* Die Rohsoda besteht aus 36 bis 40 Proc. Natriumcarbonat und wechselnden Mengen von Calciumsulfid, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat (vom Sulfat herrührend), Natriumchlorid (unzersetztes oder durch Gyps rückgebildetes), Natriumsulfat, ferner von Natriumcyanid und -Rhodanid (aus dem Stickstoff der Kohle), Natriumaluminat und -Silicat (aus der Asche der Kohle und aus dem Mauerwerk), sie enthält weiter verschiedene Schwefelverbindungen des Natriums, mit mehr oder weniger Sauerstoff, Ultramarin und Natriumferrosulfid, welches der Lösung der Rohsoda eine gelbe bis dunkelgrüne Farbe giebt. Rohsodaanalysen siehe Lunge, Sodaind. II, 394.

Die Rohsoda wird meistens nur in roher Weise zur Controle des Arbeiters untersucht [1]). Einer genauen Analyse steht auch die Schwierigkeit, eine genaue Durchschnittsprobe zu entnehmen, entgegen. Der Kenner vermag schon durch das Auge vor und nach dem Zerbrechen einer Probe ein ausreichendes Urtheil über die Güte zu gewinnen; so verräth sich z. B. ein Gehalt an Natriumsulfid von mehr als 0,5 Proc. durch eine röthliche Färbung. In manchen Fabriken untersucht man jedes Brod („Ball"), in vielen die Tagesarbeit des einzelnen Arbeiters. Nicht immer wird dabei, was zur sicheren Beurtheilung unerlässlich, der Gehalt an Natriumsulfid und -Sulfat, sondern nur der (für diese Untersuchung wenigst wichtige) „alkalimetrische Grad" bestimmt. — Will man auch die Cyanverbindungen bestimmen, so wird wie bei der Untersuchung der Rohlauge (S. 793) verfahren.

Mohr hat in seinem Lehrbuche der Titrirmethode, V. Aufl., die Untersuchung der Rohsoda ausführlich behandelt. Bemerkenswerth sind seine Rathschläge bezüglich Aufbewahrung etc. der titrirten Lösungen; dieselben mögen daher hier Platz finden. Die Lösungen können in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende, dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraum des Ballons in Verbindung steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke untergebracht. Die Röhren gehen durch passende, im Boden oder in den Seiten des Schrankes befindliche Oeffnungen. Die Mündung der Vorrathsflasche ist in einer Weise geschlossen, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

---

[1]) Ein genaues, alle möglichen Bestandtheile der Rohsoda berücksichtigendes Verfahren s. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., II, 305 ff.

Zur Ausführung der Untersuchung wird, wie S. 789 näher angegeben, eine grössere Menge der gut genommenen Probe mit warmem destillirtem Wasser in einer Maassflasche unter Schütteln gelöst. Man verwendet zum Schütteln vielfach kleine Maschinen, welche die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl von Flaschen gestatten. Nach erfolgter Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt, absitzen gelassen und in Theilen der klaren Flüssigkeit Sulfid, Sulfat, Aetzalkali, Alkalicarbonat und Natriumchlorid bestimmt.

Zur Ermittelung des Gehaltes an löslichem Schwefelalkali soll sich die Titrirung der verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mittelst Chamäleon [1]) am besten eignen. Der Umstand, dass dabei die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels mitoxydirt werden, kommt hier um so weniger in Betracht, als dieselben wahrscheinlich erst durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Rohsoda entstehen, also ursprünglich als Schwefelalkali vorhanden sind. Auch die Titration mit einer ammoniakalischen Zehntelzinkvitriollösung wird für diese Prüfung angewandt. Man erkennt das Ende der Reaction an der Bräunung eines Tropfens der Flüssigkeit, sobald dieselbe auf Filtrirpapier mit einem Tropfen einer alkalischen Bleilösung zusammentrifft. — Richtigere Resultate erhält man bei Befolgung der Methode Lestelle [2]), welche auf der Unlöslichkeit des Silbersulfids und der Löslichkeit aller übrigen Silberverbindungen in Ammoniak beruht. Nach Mohr, dessen Verfahren von den deutschen Sodafabrikanten im Taschenbuch Aufnahme gefunden hat, titrirt man in essigsaurer Lösung mit Jodlösung, s. u.

Der Gehalt an Natriumsulfat kann rasch und für den vorliegenden Fall hinreichend genau durch eine colorimetrische Probe ermittelt werden, welche von Lunge empfohlen und S. 792 näher beschrieben ist. Will man genau arbeiten, so fällt man mit Baryumchlorid [3]).

Zur Bestimmung von Aetzalkali neben Alkalicarbonat ist neben den älteren Methoden, von denen die eine auf directer Bestimmung des ausgetriebenen Kohlendioxyds, die andere auf Fällung mit Baryumchlorid und Bestimmung der Alkalinität des Filtrates oder Titrirung des niedergeschlagenen Baryumcarbonates beruht, neuerdings von Degener [4]) ein neues Reagens (Phenacetolin) empfohlen worden, welches Aetzalkalien für sich zu titriren gestattet, indem es Salze derselben, selbst die Carbonate anders als freies Alkali färbt. Lunge hat bei Anwendung desselben recht brauchbare Resultate erhalten und die Methode deshalb empfohlen [5]), bei einer wiederholten Vergleichung der drei Methoden [6])

---

[1]) Scheurer-Kestner, Rep. chim. appl. 1863, 19.

[2]) Compt. rend. LV, 739.

[3]) Manche Fabriken bedienen sich der Wildenstein'schen Methode (S. 693).

[4]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1881, S. 357.

[5]) s. Chem. Ind. 1881, S. 348 ff.

[6]) Chem. Ind. 1882, S. 78.

ist er jedoch zu anderer Ansicht gelangt, weshalb diese Methode in dem Taschenbuch keine Aufnahme gefunden hat, wenn sie gleich für Zwecke der Betriebscontrole ausreicht. Die Chlorbaryummethode hat in der bisherigen Form eine Fehlerquelle darin, dass bei dem nothwendigen Filtriren der Flüssigkeit eine geringe Menge Aetzbaryt durch die Kohlensäure der Luft noch in Carbonat verwandelt wird, wodurch der Gehalt an Aetzalkali zu gering ausfällt. Cl. Winkler hat diese Methode in neuerer Zeit dadurch modificirt, dass er statt Normalsalzsäure Normaloxalsäure (mit Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator) anwendet. Hierbei ist Filtriren unnöthig, da der Farbenumschlag eintritt, sobald sämmtliches Aetzalkali gesättigt ist und ehe die Oxalsäure das Baryumcarbonat angreift [1]). Williams [2]) zieht das Aetzalkali mit starkem Alkohol aus und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure, was genaue Resultate geben soll. P. Hart [3]) lässt zur Sodalösung nach Zusatz von wenig Phenolphtaleïn Normalsäure langsam zufliessen, bis die Farbe verschwindet; jetzt ist alles Aetznatron und die Hälfte des als Carbonat vorhandenen Natrons neutralisirt. In der Lösung, in welcher nunmehr das Natron als Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) vorhanden ist, wird Methylorange hinzugefügt und Säure bis zur Neutralisation zugesetzt. — Schliesslich sei noch auf ein Verfahren von F. Lux [4]) aufmerksam gemacht, bei dem ein Indicator, „Flavescin“ genannt, zur Bestimmung von Aetzalkali neben Alkalicarbonat Verwendung findet. Bezüglich der Ausführung muss auf die Quelle verwiesen werden, es sei hier nur erwähnt, dass das Verfahren darauf begründet ist, dass Flavescin von Natriumhydroxyd und Binatriumcarbonat intensiv gelb gefärbt wird, während eine damit versetzte Lösung von Säuren, neutralen Salzen und Mononatriumcarbonat (Bicarbonat) farblos erscheint.

Sodarohlauge. Die Rohlauge oder der beim Eindampfen derselben bleibende Rückstand enthält (Durchschnitt aus mehreren Analysen) etwa 66 bis 71 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 25 Proc. Natriumhydroxyd, 2 bis 4 Proc. Natriumchlorid, 0,2 bis 1,5 Proc. Natriumsulfid, 0,1 bis 2,2 Proc. Natriumsulfit, bis zu 0,3 Proc. Hyposulfid, bis zu 8 Proc. -Sulfat, etwa 1 Proc. Aluminat, 1 Proc. Silicat, wechselnde Mengen von Natriumcyanid, -ferrocyanid, -sulfocyanid und -fluorid, Natriumphosphat, gelöstes Eisensulfid und in Säuren Unlösliches. Eine Zusammenstellung von Analysen siehe Lunge, Sodaindustrie II, 427. Das Natriumchlorid rührt von dem im Sulfat enthaltenen her: ein hoher Natriumsulfitgehalt wird durch „rothe Brode“, durch zu hohe Temperatur beim Auslaugen oder zu langsame Ausführung dieser Arbeit bedingt; abnorme Mengen von

[1]) Nach einer gef. Privatmittheilung wendet Lunge das Phenacetolin nicht mehr an, seitdem Winkler diese „sehr schöne Methode“ (Chem. Ind. 1883, S. 302) gefunden hat.

[2]) J. Soc. Ind. 1887, S. 346. — Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 1, 45.

[3]) Ebend. S. 347, nach C. Bell einfacher und genauer als Williams' Verfahren.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. (1880) 19, 457 ff.

Sulfat rühren von schlechten, „verbrannten“ und „weichen“ Broden her, ein zu grosser Gehalt an Aetznatron ist durch Anwendung zu grosser Mengen von Kohle und durch zu warmes Auslaugen bedingt. Lunge empfiehlt die Sodarohlauge täglich auf ihren Gehalt an Alkali, an Natriumsulfid, -sulfat, -chlorid und -cyanid zu untersuchen. Man verwendet zu diesem Zweck eine Probe der noch warmen Rohlauge, wie sie von der Laugerei kommt, eventuell bewahrt man sie, um Krystallisation zu verhindern, an einem ca. 40° warmen Orte auf. Das Verfahren entspricht dem für Rohsoda angegebenen, nur tritt die Bestimmung von Natriumcyanid bezw. Ferronatriumcyanid nach Hurter (S. 793) hinzu. Wünscht man auch den Gehalt an Natriumrhodanid zu erfahren, so kann man denselben nach Hurter[1]) annähernd dadurch finden, dass man die Lauge ansäuert, Zinkchlorid hinzusetzt, um das Ferrocyanid auszufällen, filtrirt, mit Eisenchlorid färbt und die Farbe mit derjenigen von anderen Lösungen vergleicht, deren Gehalt an Rhodan bekannt ist.

Carbonisirte Lauge. Dieselbe wird wie Rohlauge untersucht; ausserdem bestimmt man Bicarbonat ($NaHCO_3$[2]), wie weiter unten ausgeführt ist. Das Lux'sche Verfahren mit Flavescin als Indicator (s. Rohsoda) ist ebenfalls zur Bestimmung des Bicarbonats geeignet. Die S. 794 aus Lunge's Taschenbuch S. 137 ff. entnommenen Tabellen über den Gehalt der Lösungen von Natriumcarbonat geben nach speciellen Versuchen von Lunge[3]) nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumcarbonatlösungen an, sondern mit fast ebenso grosser Genauigkeit auch den Gehalt von gewöhnlichen Sodalaugen (mit den gewöhnlichen Verunreinigungen) an Trockensubstanz. Auf die Wiedergabe der a. a. O. enthaltenen Tabelle über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht dieser Lösungen musste verzichtet werden; doch wurde S. 795 versucht, in einem Auszuge die Mittelwerthe übersichtlich zusammenzustellen.

Sodarückstand. Ein möglichst genaues Durchschnittsmuster desselben ist vor Luft geschützt aufzubewahren, da sich die Zusammensetzung beim Trocknen an der Luft durch Oxydation nicht unwesentlich ändert. Derselbe wird meistens nur auf seinen Gehalt an löslichen Natriumsalzen geprüft. Er soll bei Anwendung von Kreide nicht mehr als 0,1 bis höchstens 0,2 Proc. in Wasser lösliche Natriumverbindungen enthalten, enthält aber bei schlechter Arbeit, besonders bei Anwendung von Kalkstein, 1 Proc. und darüber. Ausserdem wird der Gesammt-Natrongehalt bestimmt, falls man den Natronverlust in der Fabrikation ermitteln will.

Sodamutterlauge. Für die Untersuchung derselben findet das für Sodarohlauge übliche Verfahren Anwendung. Nach Mohr enthielt

[1]) Chem. News XXXIX, 25.
[2]) Chem. Ind. 1881, S. 369.
[3]) Chem. Ind. 1881, S. 376.

eine von einem zweimonatlichen Betriebe stammende Mutterlauge vom spec. Gew. 1,468 im Liter:

Natriumsulfid	3,8064 g
Natriumhydroxyd . . .	548,0800 „
Natriumhyposulfit . . .	14,4412 „
Eisensulfid	0,896 „
Natriumcarbonat . . .	Spuren
Natriumsulfat	Spuren

Kaustische Lauge. Die Untersuchungen auf Na_2CO_3 und Gesammtalkalinität, welche meistens allein ausgeführt werden, sind, wie unter Rohsoda S. 789 ff. beschrieben, auszuführen. Es hat deshalb S. 797 nur eine Tabelle über den Gehalt von Aetznatronlaugen aus Lunge's Taschenbuch S. 146 Aufnahme gefunden. Ebendaselbst ist eine ausführliche Tabelle über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht derselben zu finden, auf welche hiermit verwiesen sei.

Im Anschluss daran haben S. 798 ff. noch die Verfahrungsweisen, für die Untersuchung der Abfälle und Nebenproducte der Aetznatron-Fabrikation (Kalkrückstand, ausgesoggte Salze, Bodensatz) Aufnahme gefunden und zwar in wörtlicher Wiedergabe nach Lunge's Taschenbuch.

Erzeugniss. Im Handel kommen drei Hauptsorten von Soda vor, nämlich (mit steigender Güte) 1) calcinirtes Sodasalz (Secundasoda); 2) raffinirtes Sodasalz (Primasoda, englisch: White-Alkali); 3) Krystallsoda. Zu diesen tritt als Uebergang zum Aetznatron: Kaustisches Sodasalz oder Kasseler Soda. Secunda- und Primasoda sind meist gemahlen, das kaustische Sodasalz ist meist ungemahlen. — Die nebenstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung verschiedener Sodasorten.

Ausserdem sind im Folgenden die dieser Industrie entstammenden Handelsproducte: Bicarbonat (Mononatriumcarbonat), weisses Aetznatron (kaustische Soda), gelbliches Aetznatron (gelbliche kaustische Soda) und Antichlor (Natriumhyposulfit) besprochen worden.

Werthbezeichnung. Der Gehalt dieser Producte an Alkali, die Grädigkeit, der alkalimetrische Titer wird in Deutschland nach Procenten von Natriumcarbonat, in England nach Procenten Natriumoxyd (Na_2O) (available soda), in Frankreich (nach Descroizilles) derart ausgedrückt, dass man die Gewichtstheile Schwefelsäure (H_2SO_4) angiebt, welche von 100 Gewichtstheilen Soda gesättigt werden.

Das übrigens rationellste deutsche Verfahren hat den Umstand gegen sich, dass man es nicht ohne Weiteres auf Aetzalkali übertragen kann. Man thut dies freilich dennoch, giebt also z. B. beim Aetznatron die Grade an, welche es besitzen würde, wenn das Natrium an Kohlensäure gebunden wäre.

Bestandtheile verschiedener Sodasorten.

	Französische Sorten von carbonisirter und raffinirter Soda nach Tissandier					Französische Sorten von kaustischem Sodasalz nach Tissandier				Von Ringkuhl nach Unger	Liverpool Muspratt und Danson		Raffinirt	Glassoda nach Bolley	Aus der Fabrik Griesheim 1879
											Secunda für Seife	Prima raffinirt für Spiegelgl.			
Natriumcarbonat .	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20	82,47	88,09	84,54	81,67	62,13	77,08	78,55	98,20	80,64	98,20
„ hydroxyd . .	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,20	4,88	4,15	—	—	—
„ sulfid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63 ?	—	—	0,55 ?	—
„ sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	0,10 [1]
„ sulfat	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	8,66	5,11	1,70	0,35	0,65	0,69
„ chlorid . . .	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99	4,32	2,43	3,50	4,11	3,41	7,13	5,62	0,99	7,66	0,10
„ silicat . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,56	2,40	0,25	—	—	—
„ aluminat . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	—	0,07	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,27 ?	—	—	—
Unlösliches . . .	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29	0,11
Wasser	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,38	3,96	1,06	8,65	0,40	8,43	0,67

[1] Vielleicht Hyposulfit.

Die englischen, in Frankreich Gay-Lussac'sche genannten, aber dort nicht benutzten Grade geben sämmtliches Alkali an, welches durch Säure neutralisirt wird, also auch das als Silicat, Aluminat u. s. w. vorhandene; dieses wirkt ja in vielen Fällen, z. B. in der Seifenfabrikation, wie das Carbonat. Die Verhältnisse liegen übrigens in England etwas verwickelter, wie es auf den ersten Blick scheint; Lunge beschreibt dieses folgendermaassen.

Man hat in den Fabriken das Aequivalent des Natriumoxyds nicht, wie es wirklich ist, = 31, sondern = 32 angenommen und die Probesäuren danach eingestellt. Man bekommt folglich eine zu hohe Procentigkeit heraus, welche nicht dem wirklichen Procentgehalt an Natriumoxyd entspricht. Dabei hat sich noch eine weitere Verschiedenheit des Handelsgebrauches zwischen den Fabriken am Tyne und in Lancashire (Liverpool) herausgebildet. Am Tyne geht man von dem Aequivalent des Natriumcarbonates aus, welches man statt 53 zu 54 annimmt, man stellt also die Probesäure so, dass 1 l derselben 54 g Natriumcarbonat sättigt. Chemisch reines Natriumcarbonat wird daher mit dieser Probesäure $^{32}/_{54}$ = 59,26 Grad anzeigen, statt 58,49 Proc. also 0,77 Proc. zu viel. Jede englische Gradangabe zeigt also um 1,316 Proc. ihres eigenen Betrages zu viel; 50 wirkliches Natriumoxyd zeigen z. B. 50 + (50 × 0,0136) = 50,66 englische Grade, wie sie am Tyne und auch von den anständigeren Handelsanalytikern in ganz England berechnet werden. Nur in Liverpool hat sich eine Praxis gebildet, welcher nicht einmal die Annahme eines irrigen Aequivalentes, sondern nur die Täuschung der Consumenten zu Grunde liegt. Man schliesst dort: „weil das ‚alte' Aequivalent des reinen Natriumcarbonates um $^1/_{54}$ grösser als das ‚neue' ist, so brauchen wir nur unsere, nach dem wirklichen Aequivalent gefundenen Procentzahlen um $^1/_{54}$ zu vergrössern, um die Handelsgrädigkeit zu erhalten; wir nennen also z. B. 53 Proc. wirkliches Natriumoxyd hier 54." Hier liegt ein Trugschluss zu Grunde, denn auch das Natriumoxyd in dem Na_2CO_3 muss ja im Aequivalente steigen; nach Tynegraden, welche darauf Rücksicht nehmen, ist 53 Natriumoxyd nur = 53,70 Grad. Manche „Chemiker" gehen in Lancashire noch weiter und sagen: da das „alte" Aequivalent des Natrons um $^1/_{31}$ grösser ist als das „neue", so setzen wir zu jedem wirklichen Procent noch $^1/_{31}$ dazu, um die Handelsgrädigkeit zu bekommen. Hier wird also z. B. 50 Proc. Natriumoxyd zu 50 + (50 × $^1/_{31}$) = 51,6 Graden werden! Die renommirtesten englischen Fabriken, namentlich Tennants, Allhusen und Jarrow, verkaufen schon nach wirklichem Gehalt an Natriumoxyd; die Liverpooler Firmen, selbst die grossen unter ihnen, wollen dies noch nicht thun.

Bei den französischen Graden (nach Descroizilles) entsprechen 100 Natriumcarbonat 92,45°, denn die Moleculargewichte von Natriumcarbonat und von Schwefelsäure [H_2SO_4] verhalten sich zu einander wie 53 : 49.

Der Vorschlag von Fresenius und Will, den Werth der Soda durch einen Bruch auszudrücken, dessen Zähler die alkalimetrische Grädigkeit, dessen Nenner den Wassergehalt angebe, hat keinen Eingang gefunden.

Lunge hat eine durch ihn ergänzte Tabelle von Pattinson angegeben, welche die Ueberführung der verschiedenen Grade in einander erleichtert.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)
0,5	0,85	0,51	0,79	16,5	28,21	16,73	26,08
1	1,71	1,01	1,58	17	29,07	17,22	26,87
1,5	2,56	1,52	2,37	17,5	29,92	17,73	27,66
2	3,42	2,03	3,16	18	30,78	18,23	28,45
2,5	4,27	2,54	3,95	18,5	31,63	18,74	29,24
3	5,13	3,04	4,74	19	32,49	19,25	30,03
3,5	5,98	3,55	5,53	19,5	33,34	19,76	30,82
4	6,84	4,05	6,32	20	34,20	20,26	31,61
4,5	7,69	4,56	7,11	20,5	35,05	20,77	32,40
5	8,55	5,06	7,90	21	35,91	21,27	33,19
5,5	9,40	5,57	8,69	21,5	36,76	21,78	33,98
6	10,26	6,08	9,48	22	37,62	22,29	34,77
6,5	11,11	6,59	10,27	22,5	38,47	22,80	35,56
7	11,97	7,09	11,06	23	39,33	23,30	36,35
7,5	12,82	7,60	11,85	23,5	40,18	23,81	37,14
8	13,68	8,10	12,64	24	41,04	24,31	37,93
8,5	14,53	8,61	13,43	24,5	41,89	24,82	38,72
9	15,39	9,12	14,22	25	42,75	25,32	39,51
9,5	16,24	9,63	15,01	25,5	43,60	25,83	40,30
10	17,10	10,13	15,81	26	44,46	26,34	41,09
10,5	17,95	10,64	16,60	26,5	45,31	26,85	41,88
11	18,81	11,14	17,39	27	46,17	27,35	42,67
11,5	19,66	11,65	18,18	27,5	47,02	27,86	43,46
12	20,52	12,17	18,97	28	47,88	28,36	44,25
12,5	21,37	12,68	19,76	28,5	48,73	28,87	45,04
13	22,23	13,17	20,55	29	49,59	29,38	45,83
13,5	23,08	13,68	21,34	29,5	50,44	29,89	46,62
14	23,94	14,18	22,13	30	51,29	30,39	47,42
14,5	24,79	14,69	22,92	30,5	52,14	30,90	48,21
15	25,65	15,19	23,71	31	53,00	31,41	49,00
15,5	26,50	15,70	24,50	31,5	53,85	31,91	49,79
16	27,36	16,21	25,29	32	54,71	32,42	50,58

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)
32,5	55,56	32,92	51,37	47	80,37	47,62	74,29
33	56,42	33,43	52,16	47,5	81,82	48,12	75,08
33,5	57,27	33,94	52,95	48	82,07	48,63	75,87
34	58,13	34,44	53,74	48,5	82,93	49,14	76,66
34,5	58,98	34,95	54,53	49	83,78	49,64	77,45
35	59,84	35,46	55,32	49,5	84,64	50,15	78,24
35,5	60,69	35,96	56,11	50	85,48	50,66	79,03
36	61,55	36,47	56,90	50,5	86,34	51,16	79,82
36,5	62,40	36,98	57,69	51	87,19	51,67	80,61
37	63,26	37,48	58,48	51,5	88,05	52,18	81,40
37,5	64,11	37,99	59,27	52	88,90	52,68	82,19
38	64,97	38,50	60,06	52,5	89,76	53,19	82,98
38,5	65,82	39,00	60,85	53	90,61	53,70	83,77
39	66,68	39,51	61,64	53,5	91,47	54,20	84,56
39,5	67,53	40,02	62,43	54	92,32	54,71	85,35
40	68,39	40,52	63,22	54,5	93,18	55,22	86,14
40,5	69,24	41,03	64,01	55	94,03	55,72	86,93
41	70,10	41,54	64,81	55,5	94,89	56,23	87,72
41,5	70,95	42,04	65,60	56	95,74	56,74	88,52
42	71,81	42,55	66,39	56,5	96,60	57,24	89,31
42,5	72,66	43,06	67,18	57	97,45	57,75	90,10
43	73,52	43,57	67,97	57,5	98,31	58,26	90,89
43,5	74,37	44,07	68,76	58	99,16	58,76	91,68
44	75,23	44,58	69,55	58,5	100,02	59,27	92,47
44,5	76,08	45,08	70,34	59	100,87	59,77	93,26
45	76,94	45,59	71,13	59,5	101,73	60,28	94,05
45,5	77,80	46,10	71,92	60	102,58	60,79	94,84
46	78,66	46,60	72,71	60,5	103,44	61,30	95,63
46,5	79,51	47,11	73,50	61	104,30	61,80	96,42

Fortsetzung der Tabelle zur Vergleichung der deutschen, englischen und französischen Handelsgrade von Soda [1]).

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade (H_2SO_4)
61,5	105,15	62,31	97,21	70	119,69	70,92	110,64
62	106,01	62,82	98,00	70,5	120,53	71,43	111,43
62,5	106,86	63,32	98,79	71	121,39	71,93	112,23
63	107,72	63,83	99,58	71,5	122,24	72,44	113,02
63,5	108,57	64,33	100,37	72	123,10	72,95	113,81
64	109,43	64,84	101,16	72,5	123,95	73,45	114,60
64,5	110,28	65,35	101,95	73	124,81	73,96	115,39
65	111,14	65,85	102,74	73,5	125,66	74,47	116,18
65,5	111,99	66,36	103,53	74	126,52	74,97	116,97
66	112,85	66,87	104,32	74,5	127,37	75,48	117,76
66,5	113,70	67,37	105,11	75	128,23	75,99	118,55
67	114,56	67,88	105,90	75,5	129,08	76,49	119,34
67,5	115,41	68,39	106,69	76	129,94	77,00	120,13
68	116,27	68,89	107,48	76,5	130,79	77,51	120,92
68,5	117,12	69,40	108,27	77	131,65	78,01	121,71
69	117,98	69,91	109,06	77,5	132,50	78,52	122,50
69,5	118,83	70,41	109,85				

Sodasalz. (Secundasoda.) Gut calcinirtes Sodasalz muss weiss, darf nicht gelb oder gar röthlich sein. Uebrigens kann häufig ein gelbliches Sodasalz, namentlich wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet, besser carbonisirt sein als ein rein weisses; erst wenn durch stärkeres Calciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, tritt die gelbliche Farbe hervor; häufig ist die Farbe bläulich, welches entweder von etwas Ultramarin oder von Natriummanganat herrühren kann. Wenn die Soda grau ist, so deutet dieses auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie wird dann meist viel Natriumhydroxyd und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Nach dem Mahlen muss gute Soda nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen.

[1]) Nach Lunge's Taschenbuch.

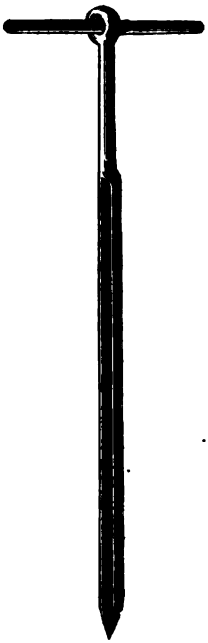
Der Gehalt der Soda an Natriumhydroxyd darf 2 Proc. nicht übersteigen; wenn sie für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Natriumhydroxyd verlangt. — Natriumsulfid darf in einer auch nur mittelmässig calcinirten und carbonisirten Soda (mit Bleipapier, besser mit einer alkalischen Bleilösung) nicht nachzuweisen sein. Eine Lösung von 1 g muss nach Zusatz von etwas Stärkelösung durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Geringe Mengen von niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels fehlen nie im Sodasalz, sind aber nur nachzuweisen, wenn man grössere Mengen, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Secundasoda darf nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthalten, für die meisten Fälle schaden 0,2 oder 0,3 Proc. nicht. — Natriumsulfit (schwefligsaures Natrium) ist, wenn auch in sehr kleinen Mengen, fast regelmässig vorhanden. Von unlöslichen Stoffen darf eine gute Secundasoda nicht mehr als $1^1/_2$ Proc. enthalten. Sie bestehen grösstentheils aus Calciumcarbonat, etwas Thonerde, etwas Kieselsäure und ausser bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten aus sehr kleinen Mengen von Eisenoxyd. — Die Feuchtigkeit darf bei frischer Soda nicht $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei einem Gehalt an 2 Proc. ist die Soda häufig schon klumpig und missfarbig. Stets kommen in der Soda Natriumchlorid und -sulfat vor, üben aber fast nie, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich „reducirter", d. h. zur Preiserniedrigung absichtlich verfälschter) Soda vorkommen, einen schädlichen Einfluss aus und werden daher im täglichen Verkehr nicht, sondern nur für besondere Zwecke bestimmt. Lunge empfiehlt jedoch den Fabriken, wöchentlich wenigstens einmal, um die Schwankungen des Betriebes zu verfolgen, eine ausführlichere Analyse eines Durchschnittsmusters der producirten Soda zu machen, und dabei wenigstens Alkalinität, Natriumhydroxyd, niedere Oxydationsstufen des Schwefels, Natriumchlorid-sulfat, unlöslichen Rückstand und Feuchtigkeit zu bestimmen.

Zur Ausführung der Analyse theilt Fresenius[1]) eine genaue, alle in der Soda möglicherweise vorkommenden Körper berücksichtigende Methode mit, auf die hier unter Wiedergabe des Verfahrens, wie es nach Lunge in den Fabriken gebräuchlich ist, verwiesen werden möge. Fresenius betont die Wichtigkeit der Bestimmung und Berücksichtigung des Wassergehaltes (wie bei der Potasche, S. 814 beschrieben, auszuführen), da die Soda als wasserfrei verpackt und ihr Gehalt auf wasserfreien Zustand bezogen und garantirt wird. Die Soda zieht aber bei längerem Lagern auf Fässern häufig Wasser an und nimmt daher (unter Gewichtszunahme der Fässer) an Gehalt ab. Bei genaueren Analysen sind auch das Natriumsilicat und -aluminat zu berücksichtigen.

[1]) Anleitung zur quantit. Analyse, VI. Aufl., S. 311 ff.

Das Probeziehen. Dieses ist nicht immer leicht, namentlich bei ungemahlener Soda, weil die Stücke und das feine Pulver im Gehalt von einander abweichen; man muss daher sehr grosse Proben nehmen. Zum Probeziehen aus Fässern (bei gemahlener Soda) bedient man sich eines besonderen eisernen oder stählernen Instrumentes, Fig. 175, welches man, nachdem durch einen Centrumbohrer ein 30 mm weites Loch in einen der Fassböden gebohrt worden ist, mit schraubenförmiger Bewegung so weit wie möglich in das Fass hineinbohrt, wobei sich sein Hohlraum mit den verschiedenen Schichten der Soda füllt, man zieht dann auf einmal heraus. Der Probebohrer muss immer rostfrei und blank gehalten werden.

Fig. 175.



Auflösung. Zweckmässig wird eine grössere Menge Soda aufgelöst, als gerade zur Analyse nothwendig ist, man erreicht dann mit einer schnellen, roheren Wägung ebensoviel Genauigkeit, wie bei der kleinen Probe mit einer feinen Wage und hat daneben noch den Vortheil, ein grösseres Muster entnehmen und mehrere Proben damit machen zu können.

Das vom Verein deutscher Sodafabrikanten im Taschenbuch als Norm aufgenommene Untersuchungsverfahren ist unten wörtlich wiedergegeben.

Raffinirte Soda. (Primasoda.) Diese muss vollkommen weiss sein, ohne irgend welchen Stich ins Gelbe, und darf nur äusserst wenig schwarze Pünktchen zeigen (absolut frei von diesen sind nur wenige Sorten). Sie muss sich völlig klar in Wasser lösen und von Natriumhydroxyd (Aetznatron) ganz oder bis auf kleine Bruchtheile eines Procentes frei sein; Natriumsulfid oder -sulfit dürfen nicht einmal spurenweise vorkommen, ebenso wenig Eisen. — Untersuchung s. Secunda-Soda.

Krystallsoda. Diese muss chemisch rein sein, wird aber vielfach, namentlich die für den Hausgebrauch bestimmte, mit Glaubersalz verfälscht. — Untersuchung s. Secunda-Soda.

Bicarbonat. (Mononatriumcarbonat.) Dasselbe kommt theilweise in sehr weissen, luftbeständigen, geruchlosen, dichten, krystallinischen Krusten von mild salzigem und geringem alkalischem Geschmack in den Handel, das engliche als schneeweisses, äusserst fein gemahlenes Pulver. Das letztere verliert schon bei längerem Liegen an der Luft einen Theil seiner Kohlensäure, während die Krusten beständiger sind. Es muss sich völlig klar in Wasser lösen und nach dem Ansäuern mit

Baryumchlorid und mit Silbernitrat nur schwache Fällungen geben. Von metallischen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen muss es absolut frei sein. Die Anwesenheit von Sesquicarbonat ist nachgewiesen, wenn Curcumapapier geröthet wird, wenn eine kalt bereitete Lösung des Salzes beim Eingiessen in eine Magnesiumsulfatlösung eine Trübung hervorruft, oder wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid durch sie gelb gefällt wird; eine Lösung von reinem Mononatriumcarbonat, in 15 Thln. Wasser, darf in einer Lösung von Quecksilberchlorid in 2 Thln. Wasser erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung zeigen, welche allmälig braun wird. Der Gehalt an Kohlendioxyd muss 50 Proc. betragen (theoretisch werden 52,37 verlangt).

Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure erfolgt in den Fabriken fast immer nach einer der Modificationen des Fresenius-Will'schen Apparates, z. B. durch die von Geissler, also durch Feststellung des Gewichtsverlustes beim Uebersättigen mit Säure und Trocknen des entweichenden Gases oder durch Wägung des im Natronkalk aufgefangenen Gases (s. S. 694). Die umgekehrte Methode, das Natrium auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen, weil das neutrale Salz einen höheren Titer als das saure zeigt, ist nicht zulässig, da dann alle vorhandenen fremden Salze mit als sogenanntes Bicarbonat verrechnet werden. Man kann auch die Lösung des Salzes mit Calciumchlorid und Ammoniak versetzen, kochen, das dabei gebildete Calciumcarbonat abfiltriren, auswaschen und alkalimetrisch bestimmen. Oder man versetzt mit titrirter Baryumhydroxydlösung, welche die gesammte Kohlensäure niederschlägt, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt den Ueberschuss von Baryumhydroxyd (resp. Natriumhydroxyd) in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit zurück. Alle diese Methoden haben den Uebelstand, dass sämmtliche Fehlerquellen auf die vorhandene kleine Menge von Binatriumcarbonat (Soda) bezogen werden und diese zu hoch oder zu niedrig erscheinen lassen. Mebus[1]) schlägt daher vor, zwei gleiche Mengen der Substanz abzuwägen; in der einen bestimmt man das Natrium alkalimetrisch und setzt zur Lösung des anderen eine dem gefundenen Titer genau entsprechende Menge kohlensäurefreier Natronlauge hinzu; es wird dann die dem ursprünglich vorhandenen Binatriumcarbonat (Soda) entsprechende Menge Natriumhydroxyd ungebunden bleiben, und kann durch Versetzen mit Baryumchlorid, Bestimmung des alkalimetrischen Titers mit Oxalsäure (nach dem von Cl. Winkler modificirten Verfahren) ermittelt werden.

Siehe auch das für Kohlensäurebestimmung in carbonisirter Lauge, S. 793, angegebene Verfahren, welches sich mit dem letzten deckt. Endlich kann auch das Lux'sche Verfahren (s. Rohsoda) angewendet werden.

---

[1]) Dingl. pol. Journ. 213, 64; Wagner's Jahresber. 1874, 304.

Weisses Aetznatron (kaustische Soda). Dasselbe besitzt nach Lunge (a. a. O. II, 550) die folgende Zusammensetzung:

	60 grädig nach Davis		70 grädig nach Davis		60grädig nach Morrison	70grädig nach Morrison	Nach Renner	Nach Renner	Nach Reichardt	60grädig vom Tynedistrict
Natriumhydroxyd	72,774	75,246	83,840	89,600	70,0	82,0	72,89	64,14	53,33	75,00
„ carbonat .	1,419	2,536	4,686	2,481	6,0	5,0	9,20	4,11	—	1,50
„ chlorid . .	18,000	17,400	6,522	3,919	18,5	7,0	—	—	—	9,80
„ sulfat . . .	6,462	4,398	4,526	3,419	5,5	6,0	14,90	27,53	33,28	10,38
„ sulfit . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,80
„ sulfid . . .	0,063	0,027	0,025	0,025	—	—	—	—	—	0,30
„ silicat . .	0,304	0,297	0,463	0,304	—	—	—	—	—	0,44
„ aluminat .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	0,31
Ueberschüssiges Wasser . . .	—	—	—	—	—	—	1,53	3,12	10,50	1,47
Unlösliches . . .	—	—	—	—	—	—	1,48	1,03	1,23	
	99,822	99,904	100,062	99,748	100,00	100,0	100,00	99,93	98,34	100,00

In England wird bei der Grädigkeit alles gerechnet, was die Probesäure neutralisirt, also auch das Carbonat, von welchem meist ein Maximalgehalt von 2 bis 3 Proc. bedingt wird. In Deutschland wird das Carbonat gar nicht, sondern nur das Hydroxyd (Aetznatron) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat.

Bezüglich der Untersuchung kann im Allgemeinen auf Soda verwiesen werden.

Da die Muster, selbst in verschlossenen Flaschen, oberflächlich Kohlendioxyd und Wasser anziehen, so muss vor dem Abwägen der Proben die äussere Kruste durch Abschaben oder Abkratzen entfernt werden. Es ist zu beachten, dass die Mitte einer Trommel schwächeren Gehalt als der Rest zeigt, weil die fremden Salze in dem bis zuletzt flüssig gebliebenen Antheile angehäuft sind; am nächsten repräsentiren den Durchschnittsgehalt die schnell erstarrten Theile am Boden und an den Seiten der Trommel. Zur Ermittelung des Natriumcarbonats soll man nach Lunge's Taschenbuch das Kohlendioxyd austreiben und gewichtsanalytisch bestimmen, da bei dem geringen Gehalte jede Differenzbestimmung zu merkliche Fehler verursacht. Nachdem jedoch die Chlorbaryummethode die Verbesserung durch Winkler erfahren hat (siehe Seite 774), wird dieselbe auch hierfür Anwendung finden können.

Eine Tabelle über das Volumgewicht der wässerigen Natronlauge bei 15° findet sich in Lunge's Taschenbuch S. 146 und ist S. 797 abgedruckt.

Gelbliches Aetznatron (gelbliche kaustische Soda, Cream caustic) enthält nach Morrison etwa 70,0 Proc. Natriumhydroxyd, 5,0 Proc. Carbonat, 7,0 Proc. Natriumchlorid, 2,0 Proc. Natriumsulfat, 15,8 Proc. Wasser, 0,3 Proc. Unlösliches.

Antichlor (Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium). Das Salz muss, besonders für photographische Zwecke, chemisch rein, namentlich frei von Natriumsulfid sein (durch Bleipapier oder durch Nitroprussidnatrium erkennbar). Ein Gehalt an Schwefelsäure wird durch Baryumchlorid in verdünnter Lösung (in concentrirter Lösung würde S_2O_3Ba niederfallen), ein solcher an Calcium durch Ammoniumoxalat gefunden. Schwefligsäure kann man, nach Entfernung etwa vorhandenen Natriumsulfids durch Zinklösung, im Filtrate vom Zinksulfid nach Ansäuerung mit Essigsäure und Zusatz von Nitroprussidnatrium an der Rothfärbung erkennen.

Um gröbere Verfälschungen quantitativ zu bestimmen, wird das Salz mit Zehntelnormaljodlösung titrirt.

Anhang: Ammoniaksoda[1]. *Allgemeines.* Die Prüfung des Ammoniaks wird wie S. 755 beschrieben, die der übrigen Rohmaterialien wie beim Leblanc-Sodaverfahren ausgeführt. Im Betriebe beschränkt sich die chemische Aufsicht auf die Bestimmung 1) des Natriums und des Ammoniaks in den verarbeiteten Stoffen (durch Titration mit Schwefelsäure), 2) der Menge des beim Regeneriren des Ammoniaks zuzusetzenden Kalkes und 3) des Kohlensäuregehaltes der Kalkofengase. Die Untersuchung der Soda geschieht gleichfalls wie beim Leblanc-Verfahren, ist nur der grösseren Reinheit des hier gewonnenen Erzeugnisses wegen einfacher als dort.

Betrieb. Für die Titrationen mit Schwefelsäure ist die Schwefelsäure so gestellt, dass 10 ccm 1 g Binatriumcarbonat (Soda) entsprechen. Mit dieser Schwefelsäure werden auch die Ammoniakverbindungen titrirt, nachdem dieselben mit Aetznatron destillirt sind, wobei das Destillat in der Titrirsäure aufgefangen wird. Die gefundenen Säuregrade rechnet man der Einfachheit wegen nicht auf Ammoniak um (im Verhältniss von 53 zu 17), sondern richtet sich bei allen Bestimmungen, sei es nun Binatrium-, Mononatrium-, Biammonium-, Monammoniumcarbonat oder Ammoniak, allein nach den Säuregraden.

Beispiel. Um die Menge des gewonnenen Mononatriumcarbonats (Bicarbonat) zu finden, werden 10 ccm von der Lauge (die Natriumchlorid und Ammo-

[1]) Nach den gef. Mittheilungen von Herrn Honigmann (Aachen).

niak enthält) vor und nach dem Ausfällen des Salzes durch Kohlendioxyd titrirt. Gesetzt, die ganze Lauge betrage 10 000 Liter und habe zuerst 20^0 gezeigt, d. h. 20 ccm Schwefelsäure zum Sättigen gebraucht, so wird sie nachher nur etwa 4^0 zeigen. Die Differenz $20 - 4 = 16^0$ giebt nun durch höchst einfache Rechnung die Menge des gewonnenen Mononatriumcarbonats an. 10 ccm Lauge haben $16^0 = 1{,}6$ g Natriumcarbonat, Na_2CO_3 gezeigt, also 10 000 Liter $= 100 \times 10{,}000 \times 0{,}0016$ kg $= 1600$ kg. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Trennung des Mononatriumcarbonats (Bicarbonats) von der Lauge genau war.

Beim Austreiben des Ammoniaks aus Salzen mit Natron- oder Kalilauge soll man die Beendigung des Vorganges am Geruch erkennen können. In heissen Dämpfen lassen sich so nach Honigmann noch 2 Zehntausendstel Ammoniak wahrnehmen.

Ob die Menge des Kalkes genügend gewesen ist, erkennt der Arbeiter bei jeder Charge daran, dass eine Probe nach vollständigem Auskochen des Ammoniaks auf Zufügen von Kalk oder Aetznatron keinen Ammoniakgeruch mehr zeigt.

Zur Kohlensäurebestimmung der Kalkofengase dient ein Winkler'scher Gasbestimmungsapparat. Dieser zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus und lässt sich auch von den Arbeitern sicher handhaben.

Rohstoff.

1) **Sulfat** s. S. 760 u. ff.

2) * **Kalkstein.** *Unlösliches.* 1 g wird mit Salzsäure behandelt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet, geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Menge organischer Substanz wägt man das bei 100^0 getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Substanz.

Kalk und Magnesia. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure und titrirt mit Normalnatronlauge zurück; die von dieser verbrauchten Cubikcentimeter werden von 25 abgezogen. Der Rest, multiplicirt mit 5, giebt den Procentgehalt von $CaCO_3$, oder nach Multiplication mit 2,8 den Procentgehalt CaO. (Hierbei ist MgO mit als CaO berechnet, was wegen des meistens nur geringen Magnesiagehaltes zulässig ist. Will man letzteren bestimmen, so löst man 2 g des Kalksteins in Salzsäure, fällt den Kalk mit Ammonoxalat und im Filtrat die Magnesia mit Natriumphosphat.

Eisen. Man löst 2 g in Salzsäure, reducirt die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung hinzu und titrirt mit Chamäleon (s. S. 720).

3) * **Reductionskohle.** *Feuchtigkeit.* Bei Steinkohlen erhitzt man 100 bis 200 g zwei Stunden lang bei möglichst vollständigem Luftabschluss bei 105^0. Damit nicht während der Zerkleinerung Wasser

verdunste, muss diese schnell und nur etwa bis zu Bohnengrösse erfolgen. — Braunkohlen erhitzt man 5 bis 6 Stunden auf 100° und wägt wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt.

Koksrückstand (d. i. nicht vergasbare Bestandtheile (Muck). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners so lange, bis bemerkbare Mengen brennbarer Gase nicht mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), lässt erkalten und wägt. Der Platintiegel muss auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung entfernt sein. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man die Koksausbeute auf aschenfreie Kohle beziehen.

Aschenbestimmung. 1 bis 3 g der feinst gepulverten Kohle werden in einem offenen Platintiegel, welcher in ein Loch einer etwas schief gestellten Platte von Thon oder Asbestpappe passt, oder leichter in einer flachen Platin- oder Porcellanschale, welche in eine stark erhitzte kleine Thonmuffel gestellt wird, verascht. — Bei neuen Kohlensorten wird nicht nur der Gesammtaschengehalt ermittelt, sondern auch Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silicatanalyse bestimmt.

Schwefel (nach Muck). 0,5 bis 1 g der feingepulverten Kohle werden mit der $1^1/_2$fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Theilen gut gebrannter Magnesia und 1 Theil wasserfreier Soda im Platintiegel mittelst eines Glasstabes gemengt und der unbedeckte Tiegel in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. (Siehe Aschenbestimmung.) Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindrahte zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern, wobei die graue Farbe des Gemenges in Gelblich, Röthlich oder Bräunlich übergeht. Man übergiesst die Masse mit heissem Wasser, setzt so lange Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, decantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, gekocht, bis alles Brom entfernt und die Flüssigkeit farblos geworden ist und darauf mit Baryumchlorid gefällt.

Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen in titrirter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt.

4) **Gebrannter Kalk.** * *Bestimmung des freien Calciumoxyds und Calciumcarbonates.* 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters werden nach dem Löschen in einen Halbliterkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. 100 ccm dieses dünnen Breies lässt man in einen Literkolben fliessen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt 25 ccm (= 1 g Aetzkalk) zur

Untersuchung. Eine Probe wird mit Normalsalzsäure aufgelöst und mit Normalnatron zurücktitrirt. Die Differenz ergiebt den Gehalt an $CaO + CaCO_3$. Eine zweite Probe wird (nach Cl. Winkler) mit Normaloxalsäure (Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator) titrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an CaO, da die Oxalsäure das Calciumcarbonat nicht angreift (s. S. 774).

5) **Gelöschter Kalk.** * *Wasserbestimmung.* Etwa 1 g wird im Platintiegel anfangs allmälig, zuletzt bis zur starken Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Gewichtsverlust = Wasser + Kohlendioxyd.

Calciumhydroxyd und -Carbonat werden wie im gebrannten Kalk bestimmt. Die auf folgender Seite stehende Tabelle dient zur Bestimmung des Calciumhydroxyds in der Kalkmilch.

Betrieb. 1) **Rohsoda.** * A) *Verfahren nach Lunge's Taschenbuch.* 50 g des gröblich gepulverten Durchschnittsmusters werden mit 480 ccm Wasser von 45° digerirt, wodurch 500 ccm Flüssigkeit entstehen. Nach dreistündigem Stehen verwendet man die klare Flüssigkeit zu den folgenden Proben.

a) Gesammtalkali und Natriumcarbonat. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titrirt. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesammtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S. Wenn man die unter b) und c) gefundenen Werthe von diesem subtrahirt, so bekommt man die Menge Natriumcarbonat, nämlich 0,053 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure.

b) Natriumhydroxyd wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt (hierzu werden 10 ccm einer zehnprocentigen Lösung von $BaCl_2$, 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke hinzugefügt, umgeschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man filtrirt durch ein trockenes Filter und titrirt 50 ccm mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Jeder Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda an. Hierbei wird auch Natriumsulfid als Aetznatron bestimmt.

c) Natriumsulfid. Man verdünnt 10 ccm der Lösung auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jeder Cubikcentimeter derselben 0,0039 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jeder Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten Cubikcentimeter, nach Division durch 10, sofort auf die unter a) ver-

* Tabelle über den Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk (nach Mateczek).

Grade Baumé	Spec. Gew.	Gew.-Procente Ca O	100 Liter		Grade Baumé	Spec. Gew.	Gew.-Procente Ca O	100 Liter	
			wiegen kg	enthalten kg Ca O				wiegen kg	enthalten kg Ca O
10	1,075	10,60	125,9	13,3	38	1,357	19,72	149,8	29,5
11	1,083	11,12	127,4	14,2	39	1,370	19,80	149,9	29,6
12	1,091	11,65	129,2	15,2	40	1,383	19,88	149,9	29,8
13	1,100	12,16	130,8	16,1	41	1,397	19,95	150,0	29,9
14	1,108	12,68	132,6	17,0	42	1,410	20,03	150,0	30,1
15	1,116	13,20	134,5	18,0	43	1,424	20,10	150,0	30,2
16	1,125	13,72	136,3	18,9	44	1,438	20,16	150,1	30,3
17	1,134	14,25	138,2	19,8	45	1,453	20,22	150,1	30,4
18	1,142	14,77	139,9	20,7	46	1,468	20,27	150,1	30,5
19	1,152	15,23	141,7	21,6	47	1,483	20,32	150,2	30,6
20	1,162	15,68	143,6	22,4	48	1,498	20,37	150,2	30,7
21	1,171	16,10	145,1	23,3	49	1,514	20,43	150,3	30,7
22	1,180	16,52	146,2	24,0	50	1,530	20,48	150,3	30,8
23	1,190	16,90	146,9	24,7	51	1,540	20,53	150,3	30,9
24	1,200	17,23	147,4	25,3	52	1,563	20,57	150,4	31,0
25	1,210	17,52	147,8	25,8	53	1,580	20,62	150,4	31,1
26	1,220	17,78	148,1	26,3	54	1,597	20,66	150,4	31,1
27	1,231	18,04	148,4	26,7	55	1,615	20,70	150,5	31,2
28	1,241	18,26	148,6	27,0	56	1,634	20,74	150,5	31,3
29	1,252	18,46	148,8	27,4	57	1,652	20,78	150,5	31,3
30	1,263	18,67	149,0	27,7	58	1,671	20,82	150,5	31,4
31	1,274	18,86	149,1	27,9	59	1,691	20,85	150,6	31,4
32	1,285	19,02	149,2	28,2	60	1,711	20,89	150,6	31,5
33	1,297	19,17	149,3	28,4	61	1,732	20,93	150,6	31,5
34	1,308	19,31	149,4	28,7	62	1,753	20,97	150,6	31,6
35	1,320	19,43	149,5	28,9	63	1,774	21,00	150,6	31,6
36	1,332	19,53	149,6	29,1	64	1,796	21,03	150,7	31,7
37	1,345	19,63	149,7	29,3	65	1,819	21,05	150,7	31,7

brauchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen.

d) Natriumchlorid. Man neutralisirt 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure [am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63 g HNO_3 im Liter) gerade so viel Cubikcentimeter zusetzt, als unter a) verbraucht worden waren] erhitzt zur Verjagung des H_2S zum Kochen, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Schwefel ab, setzt etwas Kaliumchromat hinzu und titrirt mit Silberlösung nach S. 760. Jeder Cubikcentimeter Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g NaCl an; von einer im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung entspricht 1 ccm 0,001 g NaCl.

e) Natriumsulfat. Man säuert 10 ccm mit Salzsäure an, erhitzt zum Kochen, versetzt mit Chlorbaryum, filtrirt, wäscht den Niederschlag, bringt ihn noch feucht in einen Platintiegel, glüht und wägt als $BaSO_4$. Jeder Gewichtstheil $BaSO_4$ entspricht 0,6094 Na_2SO_4.

f) Zusammensetzung der Lauge nach der Carbonisation. Ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen wird durch Zusammengiessen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlendioxyd carbonisirt, filtrirt, die klare Lösung abgedampft; im Trockenrückstande werden Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

B) *Verfahren der Aetznatronbestimmung nach Cl. Winkler.* 10 ccm der Lauge werden in einem gewöhnlichen Kolben mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt (5 ccm einer 10 procentigen Lösung), man fügt kochendes Wasser hinzu und schüttelt um. Unter Anwendung von Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator wird mit Normaloxalsäure die dem Aetznatrongehalt der Probe entsprechende Menge Actzbaryt austitrirt und zwar ohne Filtration (s. S. 774). Jeder Cubikcentimeter Oxalsäure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. den angewendeten 10 ccm Lauge an.

C) *Bestimmung von Natriumsulfid nach Lestelle.* Man bereitet eine Normallösung von ammoniakalischem Silbernitrat, indem man 27,69 g Feinsilber in reiner Salpetersäure löst, der Flüssigkeit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit zusetzt und das Ganze auf ein Liter verdünnt. Jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit entspricht dann 10 mg Na_2S. Bei Vornahme der Untersuchung werden 10 ccm der Sodalösung mit Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf man die ammoniakalische Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette tropfenweise zusetzt; dabei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid. Wenn man dem Ende der Reaction nahe ist, filtrirt man und versetzt das Filtrat von Neuem mit der Silberlösung, bis nach wiederholter Filtration ein Tropfen des Filtrats nur noch eine leichte Trübung erfährt. Bei sehr geringen Mengen von Sulfid muss man die Silberlösung verdünnter anwenden.

D) *Colorimetrische Probe auf Natriumsulfat nach Lunge.* Auf einem Reagenzglase bringt man eine Marke für 20 ccm und eine zweite für 30 ccm an. Man füllt dasselbe bis zur ersten Marke mit der Sodalösung, übersättigt mit reiner Salzsäure, setzt etwas Baryumchloridlösung hinzu und füllt mit Wasser bis zur zweiten Marke auf. Tritt nur eine schwache Trübung ein, so ist der Gehalt an Sulfat unbedeutend und kommt nicht in Betracht. Ist der Niederschlag aber erheblicher, so vergleicht man ihn mit dem in drei verschlossenen Proberöhren enthaltenen, welche z. B. 1,2 bis 4 mg Natriumsulfat mit Salzsäure und Baryumchlorid versetzt in 30 ccm Flüssigkeit enthalten, nachdem man in letzteren den Niederschlag aufgeschüttelt hat. Sollte die Trübung in der zu untersuchenden Flüssigkeit stärker als in der Röhre mit 0,004 g sein, so verdünnt man sie, bis sie einer der drei Röhren entspricht und misst das Volumen, aus welchem sich dann der Gehalt ergiebt.

2) **Rohsodalauge** [1]) wird in warmem Zustande in folgender Weise untersucht (s. S. 774).

a) Binatriumcarbonat. Man titrirt 2 ccm mit Normalsalzsäure (bei Anwendung von Methylorange setzt man vor der Titration etwas kaltes Wasser zu). Von der gefundenen Zahl zieht man die unter b) und $^1/_{10}$ der sub c) gefundenen Zahl ab.

b) Natriumhydroxyd wird wie S. 789 u. 791 bestimmt.

c) Natriumsulfid. Die Bestimmung geschieht mit Zehntel-Jodlösung wie S. 789 angegeben. Der durch andere, niedere Schwefelungsstufen verursachte Fehler ist unbedeutend und für die Praxis kaum in Anschlag zu bringen; doch muss man diese Bestimmung ausführen, um die Zahl a) richtig stellen zu können.

d) Natriumsulfat s. S. 791 und oben.

e) Gesammt-Schwefel. Man oxydirt die Lauge mit Chlorkalklösung und Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

f) Natriumchlorid wie S. 760.

g) Ferronatriumcyanid. Man entnimmt 20 ccm der Lauge (bei nur geringem Cyangehalte mehr), säuert mit Salzsäure an und fügt unter gutem Umschwenken aus einer Bürette starke Chlorkalklösung hinzu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weissen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung; entsteht dabei kein Berlinerblau mehr, so ist alles oxydirt und sämmtliches Ferrocyan in Ferricyan umgesetzt. Ein geringer Ueberschuss von Chlorkalklösung ist ohne Einfluss; ist derselbe aber zu bedeutend, oder hat man durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz

[1]) Vergl. auch Dingl. pol. Journ. **264**, 456. Verfahren von W. Kalmann und J. Spüller.

von vornherein fast genau treffen und durch Tüpfelproben beendigen kann. (Dieses Verfahren giebt bessere Resultate und ist schneller ausführbar als Zusatz von Chlorkalklösung im Ueberschuss und Austreiben des Chlors durch Erwärmen, wobei leicht Zersetzung des Ferridcyannatriums eintritt.)

Zu der oxydirten Flüssigkeit fügt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g kryst. Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3Fe_3Cy_{12}$ gefällt wird, bis ein Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung keine Blaufärbung mehr hervorbringt, sondern für einen Augenblick deutlich röthlich erscheint. Jeder Cubikcentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen. Dies ist jedoch nach neueren Versuchen (Chem. Ind. 1882, S. 79) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung, muss also jeden Cubikcentimeter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen, oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche festsetzen.

h) Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd[1]). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist; der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heissem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berlinerblau?); beim Glühen hinterbleiben SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3.

i) Eine grössere Probe der Lauge wird durch Einleiten von CO_2 carbonisirt, filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl, untersucht.

3) **Carbonisirte Lauge.** * *Gehalt an Bicarbonat* (Mononatriumcarbonat). Zur Bestimmung versetzt man 20 ccm der Lauge (oder nach Umständen mehr) in einem 100 ccm-Kolben mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlendioxyd zu prüfenden!) Halbnormal-Ammoniak (= 0,0085 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbaryum, füllt mit Wasser zur Marke auf, lässt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt 50 ccm mit Normal-Salzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: 11 (10 — x) giebt dann die Menge des als Bicarbonat in der angewendeten Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an[2]). Um dieselbe mit

[1]) Nach Parnell, Chem. Ind. 1880, S. 242.

[2]) Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was sich ohnehin nicht auf die Länge erreichen lässt, so muss man in obiger Formel statt der Zahl 11, eine entsprechende andere, die mg CO_2 pro Cubikcentimeter des Ammoniaks bezeichnende, und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Cubikcentimeter des Ammoniaks einsetzen.

dem Gesammtgehalt an Kohlendioxyd zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben in Milligrammen die als Monocarbonat (Binatriumcarbonat) vorhandene Kohlensäure an [1]).

Gehalt an Natriumcarbonat. Zur Ermittelung desselben dienen folgende Tabellen.

Tabelle I, über den Gehalt von Lösungen von Natriumcarbonat bei 15° (Lunge's Taschenbuch S. 137) [2]).

Spec. Gew.	Grade Baumé	Grade Twaddell	Grade Fleischer	100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
				Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.
1,007	1	1,4	0,7	0,67	1,807	6,8	18,2
1,014	2	2,8	1,4	1,33	3,587	13,5	36,4
1,022	3	4,4	2,2	2,09	5,637	21,4	57,6
1,029	4	5,8	2,9	2,76	7,444	28,4	76,6
1,036	5	7,2	3,6	3,43	9,251	35,5	95,8
1,045	6	9,0	4,5	4,29	11,570	44,8	120,9
1,052	7	10,4	5,2	4,94	13,323	52,0	140,2
1,060	8	12,0	6,0	5,71	15,400	60,5	163,2
1,067	9	13,4	6,7	6,37	17,180	68,0	183,3
1,075	10	15,0	7,5	7,12	19,203	76,5	206,4
1,083	11	16,6	8,3	7,88	21,252	85,3	230,2
1,091	12	18,2	9,1	8,62	23,248	94,0	253,6
1,100	13	20,0	10,0	9,43	25,432	103,7	279,8
1,108	14	21,6	10,8	10,19	27,482	112,9	304,5
1,116	15	23,2	11,6	10,95	29,532	122,2	329,6
1,125	16	25,0	12,5	11,81	31,851	132,9	358,3
1,134	17	26,8	13,4	12,61	34,009	143,0	385,7
1,142	18	28,4	14,2	13,16	35,493	150,3	405,3
1,152	19	30,4	15,2	14,24	88,405	164,1	442,4

[1]) Siehe auch die Bestimmung von Natriumhydroxyd nach Cl. Winkler unter Rohsoda S. 773 u. ff. Unter entsprechender Benutzung des dort Gesagten kann die vorstehende Methode modificirt werden.

[2]) Siehe auch das unter „Uebersicht" Gesagte S. 775.

Tabelle II, über den Gehalt von concentrirten Lösungen von Natriumcarbonat bei 30° C.[1]) (Lunge's Taschenbuch).

Spec. Gew. bei 30°	Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3,10aq.
1,142	18	28,4	14,2	13,79	37,21	157,5	425,0
1,152	19	30,4	15,2	14,64	39,51	168,7	455,2
1,162	20	32,4	16,2	15,49	41,79	180,0	485,7
1,171	21	34,2	17,1	16,27	43,89	190,5	514,0
1,180	22	36,0	18,0	17,04	45,97	201,1	542,6
1,190	23	38,0	19,0	17,90	48,31	214,0	577,5
1,200	24	40,0	20,0	18,76	50,62	225,1	607,4
1,210	25	42,0	21,0	19,61	52,91	237,3	640,3
1,220	26	44,0	22,0	20,47	55,29	249,7	673,8
1,231	27	46,2	23,1	21,42	57,80	263,7	711,5
1,241	28	48,2	24,1	22,29	60,15	276,6	746,3
1,252	29	50,4	25,2	23,25	62,73	291,1	785,4
1,263	30	52,6	26,3	24,18	65,24	305,4	824,1
1,274	31	54,8	27,4	25,11	67,76	319,9	863,2
1,285	32	57,0	28,5	26,04	70,28	334,6	902,8
1,297	33	59,4	29,7	27,06	73,02	351,0	947,1
1,308	34	61,6	30,8	27,97	75,48	365,9	987,4

* Veränderung des Volumgewichtes durch Temperaturänderung. (Annähernde Mittelwerthe — für ± 1° C. nach Lunge's Taschenbuch, S. 138 ff.)

Für Temperaturen von					Für specifisches Gewicht		
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis	
0,0002	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	1,010	1,050	bei 15° C.
0,0003	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005	1,060	1,070	
0,0004	0,0004	0,0004	0,0006	0,0006	1,080	1,110	
0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	1,120	1,170	
0,0004	0,0004	0,0006	0,0007	0,0007	1,180	1,200	
0,0005	0,0004	0,0005	0,0007	0,0007	1,210	1,240	
—	0,0005	0,0005	0,0007	0,0007	1,241	1,252	bei 30°
—	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008	1,263	1,285	

[1]) Diese Temperatur ist gewählt, weil die concentrirtesten Lösungen bei 15° nicht bestehen können.

4) **Sodarückstand.** * 50 g werden in feuchtem Zustand (gewöhnlich 40 Proc. Wasser enthaltend) abgewogen (beim Trocknen an der Luft verändert sich die Zusammensetzung durch Oxydation), mit 490 ccm Wasser von 40° digerirt; nur je 50 ccm werden zur Untersuchung verwendet.

Alkalinität. Man dampft 50 ccm mit Zusatz von Ammoncarbonat[1]) zur Trockne ein, erhitzt bis zur Vertreibung der Ammoniaksalze, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und titrirt die klare Lösung mit Normalsalpetersäure, von der jeder Cubikcentimeter 0,053 g Na_2CO_3, oder im vorliegenden Falle 0,106 Proc. des feuchten Rückstandes anzeigt.

Gesammt-Natron (einschliesslich der unlöslichen Natronsalze[2]). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porcellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft ab, erhitzt bis zur Vertreibung der freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser hinzu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Behuf Neutralisirung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia setzt man etwas reine Kalkmilch hinzu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgiessen der ersten, alkalihaltigen Wässer), füllt bis zur Marke, lässt absitzen, fügt zu 50 ccm der klaren Lösung 10 ccm gesättigtes Barytwasser, giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, fällt in 50 ccm des Filtrats das Baryum durch Einleiten von CO_2, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jeder Cubikcentimeter desselben zeigt 1 Proc. Na_2O an.

5) **Sodamutterlauge.** *Verfahren nach Mohr.* 10 ccm der Mutterlauge werden zu 500 ccm verdünnt und je 50 ccm zu den drei nachfolgenden Bestimmungen verwendet.

a) Natriumsulfid + Natriumhyposulfit. 50 ccm (= 1 ccm der ursprünglichen Lauge) werden mit ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Zehnteljodlösung titrirt. Verbrauchte Cubikcentimeter Jodlösung = x.

b) Natriumhyposulfit. 50 ccm werden mit Zinksulfat gefällt, und nach dem Filtriren mit Zehnteljodlösung titrirt (1 ccm entspricht 0,0158 g wasserfreien Natriumhyposulfits). Verbrauchte ccm = y.

x — y entspricht dem Gehalte an Natriumsulfid.

c) Natriumhydroxyd + Natriumsulfid. 50 ccm der verdünnten Flüssigkeit werden mit Normalsalzsäure titrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter seien = z. Es entspricht dann $z - \frac{(x - y)}{10}$ dem Gehalte an Natriumhydroxyd.

---

[1]) Vergl. über die Nothwendigkeit dieses Zusatzes Chem. Ind. 1881, S. 372.
[2]) Vergl. Lunge's Soda-Industrie II, S. 422.

d) Eisensulfid. 10 ccm der ursprünglichen Lauge werden mit Natronsalpeter geschmolzen und in Wasser gelöst; ein Theil der Lösung wird mit Salzsäure gesättigt, das sich hierdurch vollkommen abscheidende Eisenoxyd wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt.

1 Eisen = 1,572 Eisensulfid.

6) **Kaustische Lauge.** *Carbonat* etc. Die Untersuchung geschieht wie bei Rohsoda (S. 789 u. ff.) angegeben ist.

Gehalt an Aetznatron. Zur Ermittelung dient folgende Tabelle:

Tabelle über den Gehalt von Aetznatronlaugen bei 15° C. (Lunge's Taschenbuch, S. 146).

Spec. Gew.	Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2O	NaOH	Na_2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,7	0,47	0,61	4	6
1,014	2	2,8	1,4	0,93	1,20	9	12
1,022	3	4,4	2,2	1,55	2,00	16	21
1,029	4	5,8	2,9	2,10	2,71	22	28
1,036	5	7,2	3,6	2,60	3,35	27	35
1,045	6	9,0	4,5	3,10	4,00	32	42
1,052	7	10,4	5,2	3,60	4,64	38	49
1,060	8	12,0	6,0	4,10	5,29	43	56
1,067	9	13,4	6,7	4,55	5,87	49	63
1,075	10	15,0	7,5	5,08	6,55	55	70
1,083	11	16,6	8,3	5,67	7,31	61	79
1,091	12	18,2	9,1	6,20	8,00	68	87
1,100	13	20,0	10,0	6,73	8,68	74	95
1,108	14	21,6	10,8	7,30	9,42	81	104
1,116	15	23,2	11,6	7,80	10,06	87	112
1,125	16	25,0	12,5	8,50	10,97	96	123
1,134	17	26,8	13,4	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	14,2	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	15,2	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	16,2	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	17,1	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36,0	18,0	12,33	15,91	146	188

Spec. Gew.	Grade			100 Theile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	Na_2O	NaOH	Na_2O	NaOH
1,190	23	38,0	19,0	13,00	16,77	155	200
1,200	24	40,0	20,0	13,70	17,67	164	212
1,210	25	42,0	21,0	14,40	18,58	174	225
1,220	26	44,0	22,0	15,18	19,58	185	239
1,231	27	46,2	23,1	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	24,1	16,76	21,42	208	266
1,252	29	50,4	25,2	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	26,3	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	27,4	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57,0	28,5	20,00	25,80	257	332
1,297	33	59,4	29,7	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	30,8	21,55	27,80	282	364
1,320	35	64,0	32,0	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	33,2	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69,0	34,5	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	35,7	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	37,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	38,3	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	39,7	28,10	36,25	392	506
1,410	42	82,0	41,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	42,4	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	43,8	31,00	39,99	446	575
1,453	45	90,6	45,3	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	46,8	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	48,3	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	49,8	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	51,4	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	53,0	38,00	49,02	581	750

7) **Kalkrückstand.** * *Natriumhydroxyd und -Carbonat.* Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natriumverbindungen) mit Zusatz von Ammoncarbonat zur Trockne, digerirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht aus und bestimmt den alkalimetrischen Werth des Filtrats. Das Natron kann ursprünglich theils als NaOH, theils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 g per Cubikcentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

Aetzkalk. Man titrirt mit Normaloxalsäure und Phenolphtaleïn oder Lackmus nach S. 789. Von dem Resultate muss man den in 1) gefundenen Betrag abziehen, soweit derselbe NaOH bedeutet; man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages 1) ansetzt.

Calciumcarbonat. Man titrirt mit Normalsalzsäure und Methylorange. Von der gefundenen Anzahl Cubikcentimeter zieht man die den Bestimmungen 1) und 2) entsprechende Mengen Natrium- und Calciumoxyd ab; der Rest verbleibt für $CaCO_3$.

8) **Ausgesoggte Salze.** * Man löst 50 *g* in 1 Liter Wasser und entnimmt einzelne Proben mit der Pipette.

Alkalimetrischer Titer wird mit Normalsalzsäure bestimmt.

Chlornatrium. Man neutralisirt mit Normalsalpetersäure und verfährt im übrigen wie S. 760 beschrieben.

Natriumsulfat. Man übersättigt mit Salzsäure in geringem Ueberschusse, fällt mit Chlorbaryum und wägt als $BaSO_4$.

Natriumsulfit, -hyposulfit etc. Man versetzt mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaction und Chlorgeruch eintritt, fällt mit $BaCl_2$ und zieht von dem gefundenen $BaSO_4$ den für Natriumsulfat ermittelten Werth ab. Den Rest berechnet man am besten als „Na_2SO_4 aus oxydirbaren Schwefelverbindungen".

9) **Bodensatz.** * 10 *g* desselben werden in Wasser gelöst. Der abfiltrirte, nur ausgewaschene Rückstand giebt nach dem Trocknen und Glühen:

das Unlösliche. In diesem kann man das Eisen durch Auflösen in concentrirter Salzsäure, Reduciren mit Zink, Zusatz von Mangansalz und Titriren mit Chamäleon nach S. 720 besonders bestimmen;

den alkalimetrischen Titer durch Titration mit Normalsalzsäure und

Natriumcarbonat, welches wie bei kaustischer Soda des Handels bestimmt wird.

Erzeugniss. 1) **Handelssoda.** * *Alkalimetrische Grädigkeit.* Zur Bestimmung derselben ist es bequem 26,5 *g* abzuwägen, in einem 500 ccm-Kolben aufzulösen und für jede Probe 50 ccm herauszupipettiren, wobei nach deutscher Handels-Usance nicht filtrirt wird; jeder Cubikcentimeter der Normalsäure entspricht dann unmittelbar 2 Proc. Na_2CO_3. Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,5 *g* HCl enthält und auf chemisch reines Natriumcarbonat gestellt, sowie mit Silbernitrat controlirt ist. Als Indicator dient Lackmustinctur oder Methylorange.

Vollständige Analyse. Es werden 50 g in warmem Wasser gelöst und

a) der unlösliche Rückstand abfiltrirt und ausgewaschen; das Filtrat und die Waschwässer werden auf ein Liter gebracht.

b) Natriumcarbonat wird durch Titriren von 20 ccm des Filtrats (1 g) mit Normalsalzsäure ermittelt, unter Abzug des unter 3) gefundenen Betrages; der Betrag unter 4. ist stets sehr gering.

c) Natriumhydroxyd. Die Bestimmung geschieht mittelst Chlorbaryum nach S. 789 oder 791.

d) Natriumsulfid. 100 ccm (5 g) werden mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,345 g Ag enthält und pro Cubikcentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt, titrirt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, versetzt mit Ammoniak und tröpfelt die Silberlösung aus einer, in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette hinzu, so lange ein schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um letzteres genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation eine Probe ab und titrirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jeder Cubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proc. Na_2S an.

e) Natriumsulfit. Man säuert 100 ccm der Lösung (5 g) mit Essigsäure an, setzt Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung bis Blaufärbung eintritt. Eine Zehntelnormal-Jodlösung zeigt pro Cubikcentimeter 0,0063 g Na_2SO_3 oder 0,126 Proc. an; die S. 789 erwähnte Lösung von 3,256 g Jod im Liter entspricht pro Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3, oder 0,0323 Proc. Von dem gefundenen Werthe muss man den unter 4) erhaltenen Betrag abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der Zehntelnormal-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

f) Natriumsulfat. Man säuert 20 ccm (1 g) mit Salzsäure an, fällt mit Chlorbaryum, glüht und wägt, 1,000 Thl. $BaSO_4$ = 0,6094 Thl. Na_2SO_4.

g) Natriumchlorid. Man neutralisirt 20 ccm (1 g) mit Normal-Salpetersäure (man bedarf ebensoviel Cubikcentimeter HNO_3, wie unter b) HCl nöthig waren), versetzt mit Kaliumchromat und titrirt mit Zehntel-Silberlösung nach S. 760. Jeder Cubikcentimeter derselben zeigt 0,00585 g NaCl an.

h) Eisen. Man neutralisirt 100 ccm (5 g) mit Schwefelsäure; reducirt mit Zink und titrirt mit Zwanzigstelnormal-Chamäleonlösung, wovon jeder Cubikcentimeter 0,0028 g Fe (= 0,056 Proc.) anzeigt.

2) **Kaustische Soda des Handels.** * Nach Lunge's Taschenbuch löst man 50 g der gereinigten Substanz (s. Uebersicht S. 785) zu einem Liter auf und entnimmt davon Proben zur Untersuchung.

Alkalimetrischer Titer. Zur Bestimmung wendet man 20 ccm (1 g) an und titrirt mit Normalsäure.

Natriumcarbonat. Zur Bestimmung ist vom Verein deutscher Sodafabrikanten im „Taschenbuch" als Norm die Gewichtsbestimmung des ausgetriebenen Kohlendioxyds unter Benutzung des S. 694 abgebildeten Apparates zur Annahme gelangt. Die Zersetzung erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure; das Kupfervitriolbimssteinrohr (Nr. 3) findet keine Verwendung.

Die übrigen Bestimmungen erfolgen in der bei der Handelssoda angegebenen Weise.

11) Schwefelregeneration aus dem Sodarückstande.

Rohstoff. Sodarückstand. Die Sodafabrikation nach Leblanc'schem Verfahren liefert in dem ausgelaugten Sodarückstande den Rohstoff. Die Untersuchung erstreckt sich auf Ermittelung des Schwefelgehaltes.

* *Gesammt- und oxydirbarer Schwefel.* Man kocht 2 g des Rückstandes mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt den grössten Theil der Säure im Filtrat mit Soda, fällt mit Baryumchlorid, filtrirt, wäscht und glüht das Baryumsulfat, aus welchem der als Schwefelsäure vorhandene Schwefel berechnet wird = a). — Eine andere Probe von 2 g wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man filtrirt und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat durch Baryumchlorid, auf diese Weise erfährt man den Gesammtschwefel b). Die Differenz b — a stellt den oxydirbaren Schwefel — das theoretische Maximum des wiedergewinnbaren — dar.

Betrieb. 1) **Schwefellaugen.** Die, im Folgenden mitgetheilte, von R. Jurisch in der Chem. Ind. (III, 159) veröffentlichte Methode [1]) bezieht sich freilich nur auf die Regeneration nach Mond, dürfte jedoch auch auf andere Verfahren mit entsprechender Abänderung übertragbar sein. Sie giebt zur zahlenmässigen Beurtheilung der Laugen genaue Anleitung und erlaubt nicht nur zu unterscheiden, ob die Lauge über- oder unterblasen, sondern auch genau anzugeben, wie weit die Oxydation über oder unter dem richtigen Punkte angekommen sei.

* *Ausführung der Proben.* I. Probe: Man nimmt mittelst einer 3,2 ccm fassenden Pipette 6,4 ccm Schwefellauge, fügt eine Lösung von Natriumacetat und dann eine reichliche Menge von Zinksulfat hinzu, verdünnt auf 200 ccm, filtrirt durch ein trockenes Filter, fügt zu

[1]) Diese Methode ist die seiner Zeit von Mond ausgearbeitete und nach dessen Mittheilungen in Lunge's Sodaindustrie II, S. 594, veröffentlichte. Von Jurisch ist dieselbe nur genauer ausgearbeitet.

100 ccm des Filtrats etwas Stärkeschleim und titrirt mit Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J pr. Liter).

II. Probe: 3,2 ccm derselben Schwefellauge verdünnt man auf 100 ccm, fügt etwas Stärkeschleim hinzu und titrirt mit Zehntelnormal-Jodlösung.

III. Probe: Man entfärbt die Flüssigkeit, welche in der zweiten Probe erhalten wurde, durch Hinzufügung eines Tropfens einer Lösung von dithionigsaurem Natrium, fügt Lackmustinctur oder Methylorange hinzu und titrirt mit Zehntelnormal-Natronlösung (4,0 g HNaO im Liter).

Die Schwefellauge enthält dithionigsaures Calcium, (CaS_2O_3), Calciumhydrosulfür, (H_2CaS_2), und Calciumhyposulfite verschiedener Zusammensetzung. Für die täglichen Proben können aber die letzteren Verbindungen einfach als CaS_2 betrachtet werden, da die Schwefellaugen nur sehr kleine Mengen Schwefel mehr enthalten, als der Formel CaS_2 entspricht. Beim Titriren mit Jodlösung finden folgende Reactionen statt: $2(CaS_2O_3) + 2J = CaS_4O_6 + CaJ_2$; $CaS_2 + 2J = CaJ_2 + S_2$; $H_2CaS_2 + 4J = CaJ_2 + S_2 + 2HJ$. 1 ccm der gebrauchten Jodlösung (0,0127 g) zeigt daher an: 0,0152 g CaS_2O_3, 0,0052 g CaS_2, 0,00265 g H_2CaS_2, oder auch 0,0064 g S in der Form von CaS_2O_3, 0,0032 g S in der Form von CaS_2, 0,0016 g S in der Form von H_2CaS_2. Oder anders ausgedrückt, 32 g S werden angezeigt: in der Verbindung CaS_2O_3 durch einhalbmal 127 g Jod, in der Verbindung CaS_2 durch einmal 127 g Jod, in der Verbindung H_2CaS_2 durch zweimal 127 g Jod. — Die erste Probe giebt, da aller Schwefel des H_2CaS_2 und des CaS_2 als Zinksulfid ausgefällt wird, nur diejenige Menge Jod, welche dem vorhandenen CaS_2O_3 entspricht. Die zweite Probe giebt die Menge Jod, welche durch sämmtliche vorhandenen Schwefelverbindungen beansprucht wird. Die Differenz ergiebt daher diejenige Jodmenge, welche für H_2CaS_2 und CaS_2 zusammen nöthig ist. Die Reaction von Jod auf H_2CaS_2 findet nur statt unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge Jodwasserstoffsäure, welche dem ausgefällten Schwefel äquivalent ist, d. h. für je zwei Atome Schwefel, welche gefällt werden, entstehen zwei Moleküle Jodwasserstoff. Durch die dritte Probe bestimmt man die Menge des so gebildeten Jodwasserstoffs durch Titration mit Zehntelnormal-Natronlösung: $2HJ + 2HNaO = 2NaJ + 2H_2O$. 1 ccm der Natronlösung (0,0031 g HNaO) zeigt 0,0128 g Jodwasserstoff oder 0,0032 g Schwefel in der Verbindung H_2CaS_2 an. Für diese Mengen Schwefel sind in der zweiten Probe 0,0254 g Jod erforderlich gewesen. Oder 1 ccm Zehntelnormal-Natronlösung zeigt 2 ccm Zehntelnormal-Jodlösung an, welche für den Schwefel in der Verbindung H_2CaS_2 verbraucht wurden. Wenn man also die Anzahl der Cubikcentimeter Natronlösung, wie sie aus der dritten Probe gefunden ist, verdoppelt und diese Zahl von der Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung abzieht, welche für CaS_2 und H_2CaS_2 zusammen erfordert wurden, so erhält man die Anzahl der Cubikcentimeter Jodlösung, welche für CaS_2 oder vielmehr für die Mengen des in

der Schwefellauge in der Form von CaS_2 oder von höheren Sulfiden des Calciums enthaltenen Schwefels nöthig ist. Die Menge Jod also, welche von den drei Hauptbestandtheilen der Schwefellauge beansprucht wird, erhält man bezüglich des CaS_2O_3 durch die Anzahl der Cubikcentimeter der ersten Probe; bezüglich des H_2CaS_2 durch die doppelte Anzahl der Cubikcentimeter Kalilösung der dritten Probe; bezüglich des CaS_2 durch die Differenz zwischen der Anzahl der Cubikcentimeter der zweiten Probe und der Summe der Anzahl von Cubikcentimetern, welche die beiden anderen Bestandtheile beanspruchen.

Berechnung. Gesammt-Schwefelmenge in der Lauge. Bezeichnet man mit x die Anzahl der Cubikcentimeter Zehntelnormal-Jodlösung der ersten Probe, mit y diejenige der zweiten Probe und mit z die Anzahl der Cubikcentimeter Zehntelnormal-Kalilösung der dritten Probe; — und angenommen, 3,2 ccm Schwefellauge enthalten A g Schwefel in der Form von CaS_2O_3, C g Schwefel in der Form von H_2CaS_2, B g Schwefel in der Form von CaS_2, so ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass $A = 0{,}0064\,x$ enthalten in $0{,}0152\,x$ g CaS_2O_3, $C = 0{,}0016\,(2z)$ enthalten in $0{,}00265\,(2z)$ g H_2CaS_2, $B = 0{,}0032\,(y = 2z - x)$ enthalten in $0{,}0052\,(y - 2z - x)$ g CaS_2. — Daraus ergiebt sich für die Gesammtmenge des in 3,2 ccm Schwefellauge enthaltenen Schwefels (S_{tot}), folgender Ausdruck: $S_{tot} = A + B + C, = 0{,}0064\,x + 0{,}0016\,(2z) + 0{,}0032\,(y - 2z - x), = 0{,}0032\,(x + y - z)$ g in 3,2 ccm Lauge, oder $= (x + y - z)$ g pro Liter. — Das specifische Gewicht der Schwefellaugen variirt zwischen 1,04 bis 1,10, liegt jedoch wenigstens bei etwa 1,06. Begeht man nun den kleinen Fehler, die Dichtigkeit der Lauge gleich derjenigen des Wassers zu setzen, so wiegen die 3,2 ccm Lauge 3,2 g. Man erhält daher den Procentgehalt der Lauge an Gesammtschwefel aus der Proportion $3{,}2 : 0{,}0032\,(x + y - z) = 100 : S_{tot}$; $S_{tot} = \frac{x + y - z}{10}$ Proc. Diese Formel giebt ein zu grosses Resultat, weil das specifische Gewicht der Lauge grösser als Eins ist. Die wirkliche Gesammtschwefelmenge würde liegen zwischen den Grenzen $\frac{x+y-z}{10}$ und $\frac{x+y-z}{11}$ Proc. Diese Formel giebt aber andererseits auch ein zu kleines Resultat, da ja, wie schon Eingangs bemerkt, die Schwefellauge etwas mehr Schwefel enthält, als der hier angenommenen Formel CaS_2 entspricht. — Die Formel ist also mit zwei Fehlern behaftet, welche die Tendenz haben, einander auszugleichen.

Der aus der Lauge ausfällbare Schwefel. Für den Fabrikanten ist von der Gesammt-Schwefelmenge nur derjenige Antheil von Nutzen, welcher durch Salzsäure ausfällbar ist. Es ist daher eine schnelle Bestimmung dieses Antheils besonders wünschenswerth. — Bei der Zersetzung der Schwefellauge mit Salzsäure finden folgende Reactionen statt: $CaS_2O_3 + 2\,CaS_2 + 6\,HCl = 3\,CaCl = 3\,H_2O + 6\,S$; $CaS_2O_3 + H_2CaS_2 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 4\,S$. Wenn die Lauge nur CaS_2O_3 und $2\,CaS_2$ enthielte, so würde aller darin enthaltene Schwefel durch Salzsäure ausgefällt werden. Bei den Jodproben würde diese Schwefellauge erfordert haben: Für CaS_2O_3 1 Jod, für $2\,CaS_2$ 4 Jod, im Ganzen 5 Jod. Wenn die Lauge nur CaS_2O_3 und H_2CaS_2 enthielte, so würde ebenfalls aller darin enthaltene Schwefel durch Salzsäure ausgefällt werden. Die erforderlichen Jodmengen würden betragen für CaS_2O_3 1 Jod, für H_2CaS_2 4 Jod, im Ganzen 5 Jod. Eine gemessene Menge Schwefellauge, aus welcher auf Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure aller darin enthaltene Schwefel gefällt wird, erfordert daher 5 Gewichtseinheiten Jod. Wenn man aber durch Zusatz von neutraler Zinklösung allen in CaS_2 und in H_2CaS_2 enthaltenen Schwefel als ZnS ausgefällt

12) Potasche[1]).

Uebersicht. Für die deutsche Potaschenindustrie kommen nur die Verarbeitungen von Chlorkalium, von Schlempekohle und von Wollschweiss in Betracht. Die erstere schliesst sich bezüglich der Beaufsichtigung so sehr der des Leblanc-Sodaprocesses an, dass auf diesen verwiesen werden kann. Nur die vom Verein deutscher Sodafabrikanten als Normen im „Taşchenbuch" aufgestellten Untersuchungsmethoden für Chlorkalium und Handelspotasche mussten hier aufgenommen werden. Ebenso bieten die Untersuchungen bei der Verarbeitung von Wollschweiss im Hinblick auf die von Schlempekohle so wenig Eigenthümliches, dass auch hier ein blosser Hinweis genügen wird. Es soll daher bezüglich der Fabrikation im Folgenden nur von der Schlempekohlenpotasche die Rede sein. Der Rohstoff für diese wird, da seine Zusammensetzung ausserordentlich mannigfaltig ist, nur nach seinem Gehalt an Kaliumcarbonat gehandelt; nur dieses kommt daher bei der Werthbestimmung in Frage. Im Betrieb (Raffinerien) werden die bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen nach einander sich abscheidenden Salze: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Kaliumnatriumcarbonat durch die Analyse controlirt. — Unter „Erzeugniss" ist die von Grüneberg angegebene Methode, den Werth der Potasche zu bestimmen, nach Mohr (Titrirmethode, V. Aufl., 456) mitgetheilt. Dieselbe stimmt im Allgemeinen mit dem im „Taschenbuch für Sodafabrikation" enthaltenen Gange der Untersuchung überein und hat nur einige ergänzende Zusätze erhalten. Fresenius theilte[2]) eine genauere, namentlich die etwaige Gegenwart von Kieselsäure und Phosphorsäure berücksichtigende Methode mit, auf die hier verwiesen werden möge. Derselbe empfiehlt bei der Berechnung das anwesende Natrium, falls Kaliumhydroxyd vorhanden, zunächst als Hydroxyd, dann als Silicat, dann als Carbonat aufzuführen. Das Kalium ist umgekehrt, zuerst an Schwefelsäure, dann an Chlor, dann an Kohlensäure und Kieselsäure zu binden und eventuell als Hydroxyd aufzuführen.

Rohstoffe. 1) **Chlorkalium.** * *Probeziehen.* Dasselbe erfolgt, wie für „gepulverte Stoffe" unter Abschnitt Schwefelsäure angegeben ist.

Analyse. a) * Feuchtigkeit. Man erhitzt 10 g allmälig bis zum Glühen und lässt unter dem Exsiccator erkalten.

b) * Kaliumgehalt[3]). α) Bei Abwesenheit von Kaliumsulfat löst man 10 g der gut gemischten Probe in einem Halbliterkolben, füllt zur

[1]) Herausgeber ist Herrn W. Graff (Lesum) für gefällige Unterstützung sehr verpflichtet.

[2]) Quantitative Analyse, 6. Aufl., II, 284 ff.

[3]) Nach West und Zuckschwert, Zeitschr. für analyt. Chemie, 1881, S. 185.

Marke auf und filtrirt. Von dem Filtrate werden 20 ccm (0,4 g) in einer Porcellanschale mit 7 ccm einer Platinchloridlösung versetzt, welche in 100 ccm 10 g Pt enthält. Man dampft auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln oder Umrühren zur Syrupsconsistenz ein, so dass die HCl zum grössten Theil verjagt wird und die Masse nach dem Erkalten trocken erscheint.

Darauf übergiesst man die Masse mit etwa 10 ccm fünfundneunzigprocentigem Alkohol, zerreibt gründlich und giesst die Flüssigkeit durch ein bei 115° getrocknetes und gewogenes Filter, übergiesst den krystallinischen Rückstand nochmals mit Alkohol, reibt denselben wiederum durch, giesst die Flüssigkeit ab und wiederholt dies so lange, bis der Alkohol völlig farblos bleibt und keine Reaction auf Chlor zeigt. Das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wird nunmehr auf das Filter gebracht, nochmals mit wenig Alkohol gewaschen, nach $^1/_2$stündigem Trocknen bei 110 bis 115° gewogen. Jeder Gewichtstheil K_2PtCl_6 entspricht 0,30521 KCl.

β) Bei Anwesenheit von Kaliumsulfat. Geringe Mengen davon berücksichtigt man nicht. Bei Gemischen aber, welche viel K_2SO_4 enthalten oder vorzugsweise daraus bestehen, muss man dieses Salz durch Baryumchlorid in KCl überführen. In Stassfurt verfährt man wie folgt[1]): Man löst 10 g des Salzes in einem Halbliterkolben in etwa 350 bis 400 ccm Wasser und etwa 25 ccm 25procent. Salzsäure auf und fügt unter öfterem Aufkochen so viel Chlorbaryumlösung hinzu, bis die Schwefelsäure fast genau ausgefällt ist. Die Chlorbaryumlösung ist fast gesättigt und enthält im Liter 50 ccm wässerige Salzsäure. Bei einiger Uebung trifft man den Punkt, wo die Schwefelsäure beinahe vollständig gefällt ist, leicht, ein kleiner Ueberschuss derselben ist auf das Resultat ohne Einfluss, während überschüssiges Chlorbaryum die Bestimmung fehlerhaft macht. (Will man sich auf die Art des Chlorbaryumzusatzes nicht einlassen, so bestimmt man den Schwefelsäuregehalt des Salzes und setzt die berechnete Menge Chlorbaryum hinzu.) Man füllt nun den Kolben bis zur Marke, schüttelt und lässt absitzen. Im Uebrigen wird die Analyse wie im erstbeschriebenen Falle ausgeführt; jedoch muss man darauf achten, dass beim Abdampfen alle freie Salzsäure verjagt wird, was namentlich bei magnesiumhaltigen Salzen nicht leicht ist. Da man das Volumen des abgeschiedenen Baryumsulfats nicht berücksichtigt hat und weil durch letzteres eine kleine Menge KCl mit niedergerissen wird, bedarf das Resultat einer Correctur, welche in folgender Weise angebracht wird: Man berechnet aus dem Schwefelsäuregehalt des Salzes das Volumen (a) des niedergeschlagenen Baryumsulfats (1 g $K_2SO_4 = 1{,}337$ g = 0,3 ccm $BaSO_4$). Die a ccm Baryumsulfat reissen aber erfahrungsgemäss so viel KCl mit sich nieder, als in 2a ccm Lösung enthalten ist. Das Resultat wird folglich zu niedrig und muss mit $\frac{500 - a}{500 - 2a}$ multiplicirt werden.

[1]) West, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1881, S. 357.

Wenn das Salz z. B. 70 Procent K_2SO_4 enthält, so wird das $BaSO_4$ für 10 g desselben $7 \times 0{,}3 = 2{,}1$ ccm einnehmen, es ist deshalb die gefundene Zahl für K_2PtCl_6 mit $\frac{500 - 2{,}1}{500 - 4{,}2} = 1{,}0043$ zu multipliciren. Wenn in einem Salze Na_2SO_4 vorkommt, so ist dafür eine entsprechende Menge $BaSO_4$ anzusetzen.

2) **Schlempekohle.** Der Gehalt an Kaliumcarbonat wird gewöhnlich so in Rechnung gebracht, dass man den Preis für 1 kg davon feststellt (der Ausdruck lautet gewöhnlich „per Procent kohlensaures Kalium ..... Pfennig").

Probeziehen. Die für die Analyse maassgebende Probe wird meist vom Käufer gezogen und zwar in der Weise, dass von einem jeden Fasse einer Sendung nach Anbohren einer beliebigen Stelle mit einem sogenannten Centrumbohrer [1]) mittelst Pincette oder Löffel einige Gramme (wobei man die Aufnahme von Feuchtigkeit möglichst vermeidet) herausgenommen und in ein gut zu verschliessendes Glas gefüllt werden. Die Gesammtprobe wird in einem erwärmten Mörser gut verrieben, gemischt und in zwei Gläser gefüllt, von denen eins versiegelt als Probe für etwaige Differenzen aufbewahrt oder dem Verkäufer zugeschickt wird. Diese Art des Probeziehens liefert, obwohl sie ja für den Käufer die beste Controle bietet, nicht immer befriedigende Resultate. Man kann zuweilen von einer und derselben Waggonladung zweimal Probe nehmen und bei der Analyse dieser beiden Proben eine Differenz von mehreren Procenten finden. Richtiger (an einigen Orten auch ausgeführt) wird vom Fabrikanten des Rohmaterials von jedem Brande vor dem Verpacken Muster genommen, die verschiedenen Muster werden dann in einem Glase vereinigt und der Sendung beigegeben.

Die Untersuchung selbst. Bei dieser kommen in Betracht: Bikaliumcarbonat (Potasche), Binatriumsulfat (Sulfat), Kaliumchlorit, Binatriumcarbonat (Soda), Feuchtigkeit und häufig Unlösliches. Die Analyse wird in der Regel nach dem im Nachfolgenden beschriebenen Gange vorgenommen. Derselbe ist rasch ausführbar und genügt vollkommen für technische Zwecke. Allerdings werden etwa vorkommendes Kaliumsilicat oder -Phosphat mit als Kaliumcarbonat in Rechnung gebracht, aber für die meisten Zwecke, namentlich für die Seifenfabrikation, ist es ja gleichgültig, ob das Kalium an Phosphorsäure oder Kohlensäure gebunden ist, da beim Umsetzen mit Kalk doch immer Kaliumhydroxyd gebildet wird.

a) Feuchtigkeit. Zur Bestimmung derselben werden 10 bis 12 g im geschlossenen Tiegel längere Zeit der schwachen Rothgluth ausgesetzt und nach dem Erkalten im Exsiccator wieder gewogen. Die Gewichtsabnahme wird als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

[1]) Vgl. S. 783.

b) Unlösliches. Nach erfolgter Wasserbestimmung wird der Tiegel nebst Inhalt im Becherglase mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit wird durch ein vorher bei 120°C. getrocknetes und dann gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf man das Filtrat auf 250 ccm auffüllt. Der Rückstand auf dem Filter wird wieder bei 120° getrocknet, gewogen und als Unlösliches aufgeführt. Das Auswaschen mit heissem Wasser beziehungsweise Auskochen ist erforderlich, da die fein vertheilte Kohle sehr leicht Salze zurückhält.

c) Alkalimetrische Bestimmung. 50 ccm des Filtrats beziehungsweise der nicht filtrirten Lösung werden mit Normalschwefelsäure resp. Normalnatronlauge titrirt, worauf man vorläufig Kalium und Natrium zusammen als Kaliumcarbonat berechnet. Als Indicator ist Lackmus, wenn man nur nach dem Ansäuern alles Kohlendioxyd durch längeres Kochen entfernt, reichlich so scharf wie die neuerdings vorgeschlagenen Indicatoren Phenolphtaleïn, Fluoresceïn, Apfelsinenschalentinctur etc. Bei den letzteren beeinträchtigt entweder Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff, von Schwefelalkalien herrührend, die Reaction.

d) Kaliumchlorid. Zur Bestimmung desselben werden weitere 50 ccm mit $^1/_{10}$ Silberlösung und Bikaliumpychromat als Indicator titrirt. Selbstverständlich wird vorher mit Salpetersäure neutralisirt und ein geringer Ueberschuss durch reines, chlorfreies Kaliumcarbonat fortgenommen. Geringe alkalische Reaction beeinträchtigt die Operation nicht.

e) Kaliumsulfat. Zur Bestimmung desselben werden 50 ccm, bei geringem Gehalt der Potasche an diesem Salze auch wohl 100 ccm, in bekannter Weise nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mittelst Baryumchlorid gefällt. Die Wägung des Baryumsulfats ist den verschiedenen Titrirmethoden vorzuziehen, die Operation verläuft sehr schnell, wenn man nur in reichlich verdünnter Lösung und im Sieden fällt. Der Niederschlag setzt sich dann sehr schnell ab und geht, wenn man im Anfang dreimal decantirt, nicht durchs Filter.

f) Gesammtkalium. Die Bestimmung wird in 10 ccm des Filtrats nach S. 807 ausgeführt.

g) Bikaliumcarbonat (kohlensaures Kalium) und Binatriumcarbonat (kohlensaures Natrium). Von dem gefundenen Kaliumgehalt wird die dem Kaliumchlorid und Kaliumsulfat entsprechende Menge abgezogen und der Rest als Kaliumcarbonat in Rechnung gebracht. Die Differenz zwischen diesem und dem alkalimetrisch gefundenen wird auf eine äquivalente Menge Natriumcarbonat umgerechnet und als solches bei der Analyse aufgeführt.

Beispiel nach Mohr[1]). Das in einzelnen Theilen etwas abweichende Verfahren von Mohr liefert zugleich ein Beispiel und damit einen Anhalt für die Zusammensetzung der Schlempekohle:

Es wurden 100 g einer Schlempekohle abgewogen, mit destillirtem Wasser erwärmt, auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche

[1]) Lehrbuch der Titrirmethoden, V. Aufl., 459 ff.

stand. Es wurde mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die Literflasche gefüllt war. So waren 1000 ccm Lösung erhalten, von denen 100 ccm = 10 g roher Schlempekohle entsprechen. Die alkalische Reaction im Filtrat verschwand nicht, es ist eben nicht möglich, die Kohle durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in ihr das schwer lösliche Doppelsalz von Kalium- und Calciumcarbonat enthalten ist, welches sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser muss für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 ccm der Lösung (= 10 g Substanz) wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorcalcium erkaltet war, gewogen. Der Inhalt der Schale wog 7,729 g. Es waren somit 77,29 Proc. löslicher Salze und 22,71 Proc. Unlösliches und Feuchtigkeit vorhanden.

2) 100 ccm der Lösung wurden mit Normalsalzsäure und Lackmus auf Roth titrirt; es waren 78,4 ccm Normalsalzsäure erforderlich.

3) 100 ccm der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt und mit Baryumchlorid gefällt, das Baryumsulfat wurde geglüht und gewogen; es wog 0,6865 g.

4) 10 ccm der Lösung (1 g) wurden mit Salpetersäure fast neutralisirt und mit Zehntel-Silberlösung zur Ermittelung des Chlors titrirt. Es wurden 34,52 ccm davon verbraucht.

5) 100 ccm der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch Weinsäure gerade gesättigt. Die Weinsäure war vorher in gleicher Menge auf beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der anderen Wagschale so viel Weinsäure weggenommen, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam und diese Menge Weinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, das Ganze wurde dann zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse weichte man in gesättigter Weinsteinlösung auf, brachte sie auf ein Filtrum und wusch so lange mit Weinsteinlösung, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr saurer war als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 ccm des Filtrats von sechs Tropfen Normalkali gebläut wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porcellanschale gebracht, mit Lackmus versetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78,2 ccm Normalkali verbraucht. Diese entsprechen $78{,}2 \times 0{,}06911 = 5{,}404$ g = 54,04 Proc. Kaliumcarbonat, einschliesslich des ganzen Kaliumgehaltes der Probe.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art berechnen. Aus 3) gehen die 0,6865 g Baryumsulfat mit dem Factor 0,7477 in 0,5133 = 5,133 Proc. Kaliumsulfat über. Aus 4) gehen die 34,52 ccm Zehntel-Silberlösung mit der Atomzahl des Kaliumchlorids ($\times$ 0,007457) in 0,25721 g = 25,721 Proc. Kaliumchlorid über. In 5) haben wir die ganze Summe des Kaliumcarbonats zu 54,04 Proc. gefunden; davon gehen aber ab das Kaliumsulfat, mit dem Factor 0,7934 in 4,0725 Proc. Kaliumcarbonat umgerechnet, und das Kaliumchlorid mit dem Factor 0,9268 ebenfalls und zwar in 23,837 Proc. Kaliumcarbonat. Beide zusammen machen 27,9095 Proc. aus, von 54,04 abgezogen bleiben 26,1305 Proc. Kaliumcarbonat. In 2) fanden wir die ganze Alkalität $= 78{,}4 \times 0{,}06911 = 5{,}4182$ g = 54,182 Proc. Kaliumcarbonat, davon ziehen wir die 26,1305 wirkliches Kaliumcarbonat aus 4) ab, so bleiben 28,0517 Proc. Kaliumcarbonat, welche mit dem Factor 0,7669 in 21,503 Proc. Natriumcarbonat übergehen. Demnach enthielt die Potasche: 26,1305 Kaliumcarbonat, 21,5030 Natriumcarbonat, 5,1330 Kaliumsulfat, 25,7210 Kaliumchlorid, 22,7100 Unlösliches und Feuchtigkeit.

Betrieb. Der Gang der Analyse ist derselbe wie beim „Rohstoffe", wenn auch Vorherrschen des einen oder anderen Bestandtheiles geringe

Abänderungen, die sich von selbst ergeben, bedingt. Die in Lunge's Taschenbuch S. 165 und 172 enthaltenen Tabellen über den Gehalt der Lösungen von Potasche und Aetzkali mögen hier Platz finden.

Tabelle über den Gehalt von Potaschelaugen bei 15° nach Lunge's Taschenbuch (S. 165).

Spec. Gew. bei 15°	Grade			Procent K_2CO_3	1 cbm enthält kg K_2CO_3	Spec. Gew. bei 15°	Grade			Procent K_2CO_3	1 cbm enthält kg K_2CO_3
	Baumé	Twaddell	Fleischer				Baumé	Twaddell	Fleischer		
1,007	1	1,4	0,7	0,7	7	1,231	27	46,2	23,1	23,5	289
1,014	2	2,8	1,4	1,5	15	1,241	28	48,2	24,1	24,5	304
1,022	3	4,4	2,2	2,3	23	1,252	29	50,4	25,2	25,5	319
1,029	4	5,8	2,9	3,1	32	1,263	30	52,6	26,3	26,6	336
1,037	5	7,4	3,7	4,0	41	1,274	31	54,8	27,4	27,5	350
1,045	6	9,0	4,5	4,9	51	1,285	32	57,0	28,5	28,5	366
1,052	7	10,4	5,2	5,7	60	1,297	33	59,4	29,7	29,6	384
1,060	8	12,0	6,0	6,5	69	1,308	34	61,6	30,8	30,7	402
1,067	9	13,4	6,7	7,3	78	1,320	35	64,0	32,0	31,6	417
1,075	10	15,0	7,5	8,1	87	1,332	36	66,4	33,2	32,7	436
1,083	11	16,6	8,3	9,0	97	1,345	37	69,0	34,5	33,8	455
1,091	12	18,2	9,1	9,8	107	1,357	38	71,4	35,7	34,8	472
1,100	13	20,0	10,0	10,7	118	1,370	39	74,0	37,0	35,9	492
1,108	14	21,6	10,8	11,6	129	1,383	40	76,6	38,3	37,0	512
1,116	15	23,2	11,6	12,4	138	1,397	41	79,4	39,7	38,2	534
1,125	16	25,0	12,5	13,2	150	1,410	42	82,0	41,0	39,3	554
1,134	17	26,8	13,4	14,2	161	1,424	43	84,8	42,4	40,5	577
1,142	18	28,4	14,2	15,0	171	1,438	44	87,6	43,8	41,7	600
1,152	19	30,4	15,2	16,0	184	1,453	45	90,6	45,3	42,8	622
1,162	20	32,4	16,2	17,0	198	1,468	46	93,6	46,8	44,0	646
1,172	21	34,4	17,2	18,0	211	1,483	47	96,6	48,3	45,2	670
1,180	22	36,0	18,0	18,8	222	1,498	48	99,6	49,8	46,5	697
1,190	23	38,0	19,0	19,7	234	1,514	49	102,8	51,4	47,7	722
1,200	24	40,0	20,0	20,7	248	1,530	50	106,0	53,0	48,9	748
1,210	25	42,0	21,0	21,6	261	1,546	51	109,2	54,6	50,1	775
1,220	26	44,0	22,0	22,5	275	1,563	52	112,6	56,3	51,3	802

Tabelle über den Gehalt von Kalilaugen bei 15° nach Lunge's Taschenbuch (S. 172)

Spec. Gew. bei 15°	Grade			100 Gewichtstheile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	K_2O	HKO	K_2O	HKO
1,007	1	1,4	0,7	0,7	0,9	7	9
1,014	2	2,8	1,4	1,4	1,7	14	17
1,022	3	4,4	2,2	2,2	2,6	22	26
1,029	4	5,8	2,9	2,9	3,5	30	36
1,037	5	7,4	3,7	3,8	4,5	39	46
1,045	6	9,0	4,5	4,7	5,6	49	58
1,052	7	10,4	5,2	5,4	6,4	57	67
1,060	8	12,0	6,0	6,2	7,4	66	78
1,067	9	13,0	6,7	6,9	8,2	74	88
1,075	10	14,0	7,5	7,7	9,2	83	99
1,083	11	16,6	8,3	8,5	10,1	92	109
1,091	12	18,2	9,1	9,2	10,9	100	119
1,100	13	20,0	10,0	10,1	12,0	111	132
1,108	14	21,6	10,8	10,8	12,9	119	143
1,116	15	23,2	11,6	11,6	13,8	129	153
1,125	16	25,0	12,5	12,4	14,8	140	167
1,134	17	26,8	13,4	13,2	15,7	150	178
1,142	18	28,4	14,2	13,9	16,5	159	188
1,152	19	30,4	15,2	14,8	17,6	170	203
1,162	20	32,4	16,2	15,6	18,6	181	216
1,171	21	34,2	17,1	16,4	19,5	192	228
1,180	22	36,0	18,0	17,2	20,5	203	242
1,190	23	38,0	19,0	18,0	21,4	214	255
1,200	24	40,0	20,0	18,8	22,4	226	269
1,210	25	42,0	21,0	19,6	23,3	237	282
1,220	26	44,0	22,0	20,3	24,2	248	295
1,231	27	46,2	23,1	21,1	25,1	260	309
1,241	28	48,2	24,1	21,9	26,1	272	324
1,252	29	50,4	25,2	22,7	27,0	284	338
1,263	30	52,6	26,3	23,5	28,0	297	353
1,274	31	54,8	27,4	24,2	28,9	308	368
1,285	32	57,0	28,5	25,0	29,8	321	385
1,297	33	59,4	29,7	25,8	30,7	335	398

Spec. Gew. bei 15°	Grade			100 Gewichtstheile enthalten Theile		1 cbm enthält kg	
	Baumé	Twaddell	Fleischer	K_2O	HKO	K_2O	HKO
1,308	34	61,6	30,8	26,7	31,8	349	416
1,320	35	64,0	32,0	27;5	32,7	363	432
1,332	36	66,4	33,2	28,3	33,7	377	449
1,345	37	69,0	34,5	29,3	34,9	394	469
1,357	38	71,4	35,7	30,2	35,9	410	487
1,370	39	74,0	37,0	31,0	36,9	425	506
1,383	40	76,6	38,3	31,8	37,8	440	522
1,397	41	79,4	39,7	32,7	38,9	457	543
1,410	42	82,0	41,0	33,5	39,9	472	563
1,424	43	84,8	42,4	34,4	40,9	490	582
1,438	44	87,6	43,8	35,4	42,1	509	605
1,453	45	90,6	45,3	36,5	43,4	530	631
1,468	46	93,6	46,8	37,5	44,6	549	655
1,483	47	96,6	48,3	38,5	45,8	571	679
1,498	48	99,6	49,8	39,6	47,1	593	706
1,514	49	102,8	51,4	40,6	48,3	615	731
1,530	50	106,0	53,0	41,5	49,4	635	756
1,546	51	109,2	54,6	42,5	50,6	655	779
1,563	52	112,6	56,3	43,6	51,9	681	811
1,580	53	116,0	58,0	44,7	53,2	706	840
1,597	54	119,4	59,7	45,8	54,5	731	870
1,615	55	123,0	61,5	47,0	55,9	759	902
1,634	56	126,8	63,4	48,3	57,5	789	940

Erzeugniss. Potasche. Die Potasche ist eine krümliche, bläulichweiss (von Kaliummanganat), grau (von Kohlentheilchen), oder (von Eisenoxyd oder Kupferoxydul) röthlichweiss gefärbte blasige Salzmasse von stark laugenartigem Geschmack und sehr zerfliesslich. Blumauer[1]) unterscheidet nachstehende Handelssorten: a) Deutsche Potasche, Primaqualität aus Stassfurter Kalisalzen. Ganz weisse, staubfreie, mit griessartigen Körnern vermischte, pulverige Masse, löslich in 4 Theilen Wasser bei geringem Rückstand, mit etwa 90 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 3 Proc. Natriumverbindungen. b) Deutsche Potasche, einfach gereinigt, fast weisse, unregelmässige Brocken mit Pulver, mindestens 80 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 6 Proc. Natriumsalze.

[1]) Polyt. Centralbl. 1869, S. 1036.

c) Illyrische Potasche. Ganz weisse, trockene Brocken mit mindestens 80 Proc. reinem Kalium- und 2 bis 3 Proc. Natriumcarbonat, fast ganz aus dem Handel durch a) und b) verdrängt. d) Amerikanische Potasche, und zwar sehr reine sog. Perlasche und Steinasche mit 74 Proc. Kaliumcarbonat und mehr Natriumsalz, beide Sorten mit 4 bis 50 Proc. Kaliumhydroxyd, durch a) und b) dem Markte entfremdet. e) Deutsche und Mährische Rübenasche. Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken, in 4 Theilen Wasser bei merklichem Rückstand löslich mit 70 bis 75 Proc. Kaliumcarbonat und Alkalihydroxyd, wovon 12 bis 18 Proc. Natriumhydroxyd. f) Russische Potasche und zwar α) Kasansche echte Holzasche, in Brocken und Pulver von ungleicher Härte, weissgrau oder schmutzig bläulich von Kaliummanganat, oder von Eisenoxyd geröthet, mit 60 Proc. Kaliumcarbonat. β) Sonnenblumenasche, aus Stengeln der wegen des Samenöls massenhaft gebauten Sonnenblume und aus Steppenkräutern gewonnen, Brocken und Pulver, weisslichgrau von gleichmässiger Härte und Farbe, wie die vorige, mit etwa 50 Proc. Alkali und natriumreich.

Werthbestimmung. a) Feuchtigkeit. 10 g der zu untersuchenden Potasche werden zur Ermittelung zunächst in einem dichten Metallpfännchen (auch Porcellan oder Platina) so lange erhitzt, bis eine aufgelegte Glasplatte nicht mehr beschlägt.

b) Unlösliches. Man löst 10 g in heissem Wasser, filtrirt in einen 500 ccm-Kolben und bestimmt die unlöslichen Bestandtheile auf dem vorher tarirten Filter. In Theilen der Lösung bestimmt man

c) Alkalicarbonat. 50 ccm dieser Lösung werden mit Normalsalzsäure gemessen und der gefundene Alkaligehalt auf Kaliumcarbonat berechnet.

d) Chlor. 50 weitere Cubikcentimeter werden mit Salpetersäure neutralisirt, worauf man das Chlor mit Zehntel-Silberlösung (und Kaliumchromat als Indicator) bestimmt.

e) Schwefelsäure. 100 weitere Cubikcentimeter werden nach Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid heiss gefällt, man berechnet das Baryumsulfat auf Kaliumsulfat.

f) Kalium. 50 weitere Cubikcentimeter der Lösung werden in einem 100 ccm-Kolben mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure wird mit Baryumchlorid unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt. Nach dem Erkalten wird zur Marke angefüllt und filtrirt; 20 ccm des Filtrats dienen zur Bestimmung des Kaliumgehaltes mittelst Platinchlorid. Das gefundene Kaliumplatinchlorid wird auf Kaliumcarbonat berechnet. Mohr empfiehlt zur Entfernung der Schwefelsäure die 50 ccm statt mit Baryumchlorid mit geschlämmtem Baryumcarbonat und Kohlensäure zu digeriren, dann in den 100 ccm-Kolben zu filtriren und bis an die Marke anzufüllen. Jeder Ueberschuss von Baryt wird dadurch vermieden (s. auch S. 744).

Das in d) und e) ermittelte Kaliumchlorid und Sulfat werden auf Kaliumcarbonat umgerechnet und von dem in f) gefundenen abgezogen. Der Rest giebt den wirklichen Gehalt an Kaliumcarbonat. Zieht man den Rest von dem in c) durch Titriren gefundenen Kaliumcarbonat ab und rechnet den Rest auf Natriumcarbonat um, so erhält man den Gehalt an diesem Salze.

Beispiel. (Eine Potasche aus der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz, nach dem Leblanc'schen Process dargestellt.) 10 g wurden bei 120° C. getrocknet. Gewichtsverlust 0,087 g = 0,87 Procent Feuchtigkeit. Nach dem Lösen in heissem Wasser wurden die unlöslichen Stoffe auf dem getrockneten Filter zu 0,023 g = 0,23 Proc. bestimmt. Die Lösung wurde auf 500 ccm gebracht. 1) 50 ccm davon (= 1 g Substanz) erforderten 13,9 ccm Normalsäure × 0,06911 = 0,9606 g = 96,06 Proc. Kaliumcarbonat. 2) 50 ccm mit 13,9 ccm Normalsalpetersäure und mit wenigen Tropfen Kaliumchromat versetzt, erforderten 3,2 Zehntel-Silberlösung. 3,2 × 0,007457 = 0,0238 g = 2,38 Proc. Kaliumchlorid. 3) 100 ccm (= 2 g Substanz) mit Salzsäure und Baryumchlorid gefällt gaben 0,019 g Baryumsulfat. 0,019 × 0,747 = 0,0142 g = 0,71 Proc. Kaliumsulfat. 4) 20 ccm der nach 4) oben behandelten Lösung, entsprechend 0,20 g Substanz, gaben 0,683 g Kaliumplatinchlorid. Diese mit 0,2832 multiplicirt gaben 0,19342 g = 96,71 Proc. Kaliumcarbonat.

2,38 g Kaliumchlorid	= 2,38 × 0,9268	= 2,20	Kaliumcarbonat
0,71 g Kaliumsulfat	= 0,71 × 0,7934	= 0,56	Kaliumcarbonat
	Summe	2,76	Kaliumcarbonat.
Gesammtalkaligehalt aus der Platinbestimmung 4)		= 96,71	Kaliumcarbonat
ab für Kaliumchlorid und Kaliumsulfat		= 2,76	
wirklicher Gehalt an Kaliumcarbonat		= 93,95	
Gesammtalkaligehalt aus 1)		= 96,06	
ab für wirklich vorhandenes Kaliumcarbonat		= 93,95	
	Rest	2,11	

und diese mit dem Factor 0,766 g auf Natriumcarbonat berechnet, giebt Natriumcarbonat 1,61.

Demnach enthielt die Potasche 93,95 Proc. Kaliumcarbonat, 1,61 Proc. Natriumcarbonat, 2,38 Proc. Kaliumchlorid, 0,70 Proc. Kaliumsulfat, 0,87 Proc. Feuchtigkeit, 0,23 Proc. Unlösliches, 0,26 Proc. Analysenverlust.

Die constanten Factoren zur Berechnung sind:

Baryumsulfat	× 0,7477	= Kaliumsulfat
Kaliumplatinchlorid	× 0,2832	= Kaliumcarbonat
Kaliumchlorid	× 0,9268	= „
Kaliumsulfat	× 0,7669	= „
Kaliumcarbonat	× 0,7669	= Natriumcarbonat.

* Nach Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. wird die Untersuchung der Potasche (abgesehen vom Kaligehalt) nach den für Handelssoda (s. S. 799) aufgestellten Methoden ausgeführt. Der Kaligehalt wird, wie für „Chlorkalium" angegeben ist, bestimmt und zwar nach der mit 2) (S. 807) bezeichneten Vorschrift, so dass auch alles Kaliumsulfat in Chlorkalium umgewandelt wird. Man muss natürlich bei der ersten Auflösung eine entsprechende grössere Menge Salzsäure zusetzen, um das Carbonat zu zersetzen.

Die Kieselsäure bestimmt man durch Sättigen der Potasche mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Befeuchten mit Salzsäure, nochmaliges Abdampfen, Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Filtriren, Waschen und starkes Glühen der Kieselsäure. Bei dieser nur selten zur Ausführung gelangenden Bestimmung wird das Kaliumsilicat als Carbonat in Rechnung gebracht. Die unter den deutschen Sodafabrikanten vereinbarte Rechnungsweise entspricht dem vorstehenden Beispiele.

13) Chlorkalk.

Uebersicht. Allgemeines. Von den Rohstoffen wird der Braunstein ständig untersucht, die Prüfung der Salzsäure findet in der betreffenden Fabrikation (S. 765) statt. Die Prüfung des Kalkes siehe ausführlich im Abschnitt Soda, Rohstoffe (S. 788), wo das Verfahren aus Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation S. 128 ff. aufgenommen ist. — Beim Betriebe verfolgt man bezüglich der Chlorgewinnung mittelst Braunstein oder Regenerationsproducten die Grenze der Säurezugabe und die Beendigung der Chlorentwickelung durch Beobachtung der Farbe der Flüssigkeit in den Chlortrögen; diese muss im ersteren Falle dunkel gefärbt, sie soll im zweiten klar aber kaffeebraun sein und nicht mehr als $^1/_2$ Proc. freie Säure enthalten. Auf letztere wird mit titrirter Natronlauge — man setzt zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht — geprüft.

Während man das durch Zersetzung von Säure und Braunstein (bezw. Begenerationsproducten) erhaltene Chlorgas, da es nahezu rein ist, selten einer Prüfung unterwirft, ist dies für das den Deacon'schen Zersetzungsapparat verlassende Gas zur Beaufsichtigung des Betriebes unabweislich nöthig, da es sich hier um ein Gemenge von Chlor, Stickstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd handelt.

Bei der Regeneration der Rückstände nach Weldon wird der Verlauf der Oxydation an zu diesem Zweck genommenen Proben verfolgt. Auch der fertige „Schlamm" erfährt von Zeit zu Zeit eine Prüfung auf seinen Gehalt an MnO_2, an sog. „Basis", d. h. an allem, was Säure sättigt, an Mangan, mitunter auch (z. B. in England) an Kohlensäure. Das Erzeugniss, der Chlorkalk, unterliegt einer steten Untersuchung.

Rohstoff. *Braunstein.* Man ermittelt in den verschiedenen als Braunstein in den Handel gelangenden Mineralien 1) den Wassergehalt, 2) den Gehalt an sog. disponiblem Sauerstoff, d. h. an solchem, welcher aus Salzsäure eine ihm äquivalente Menge Chlor frei macht[1]),

[1]) Die Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans siehe Mohr's Titrirmethode 5, 549.

häufig auch 3) die Menge der zum Aufschliessen erforderlichen Salzsäure, und 4) den Gehalt an Kohlendioxyd.

Bezüglich des Wassergehaltes behauptet Fresenius und wird darin von Mohr unterstützt, dass die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100° nur langsam und unvollständig, dagegen bei 120° vollständig entweiche; in England trocknet man allgemein bei 100° — ein Nachtheil für die Verkäufer, da Feuchtigkeitsverlust und Gehalt an MnO_2 nicht im einfachen Verhältniss stehen; man soll nach Lunge das höchst fein geriebene Pulver in dünner Schicht sechs Stunden lang auf 100° erhalten.

Der sogenannte disponible Sauerstoff wird stets in Procenten MnO_2 angegeben. Beim Handel gilt als Norm für den deutschen (geringerwerthigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trockenen Zustande; für jedes Procent darüber und darunter bezahlt man eine gewisse Summe, unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. Für den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 Proc.; als unterste Grenze ein Gehalt von 65 Proc. Superoxyd. Der Preis des 70procentigen Braunsteins ist wegen des Minderverbrauches an Salzsäure weit höher, als wenn man ihn nach 60procentigem berechnete.

Von den zahlreichen für Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs empfohlenen Methoden befindet sich die von Gay-Lussac ($MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$) nur noch sehr selten im Gebrauch; auch diejenige von Fresenius und Will ($MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$) ist neuerdings vielfach verlassen, und zwar weil die Bunsen'sche Jodmethode, namentlich aber die von Levol und Poggiale vorgeschlagene Eisenoxydulsulfatmethode (S. 821) für den Betrieb bequemer sind. Lunge giebt der letzteren (sie ist in England am gebräuchlichsten) der Jodmethode gegenüber den Vorzug, da auch die heissen Salzsäuredämpfe eine Abscheidung von Jod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff auf die gebildete Jodwasserstoffsäure herbeiführen [1]).

Neuerdings hat Lunge [2]) empfohlen, das Mangandioxyd mit Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen und den entbundenen Sauerstoff im Nitrometer zu messen ($MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$). Dies Verfahren giebt mit der Eisenoxydulsulfatmethode vollständig übereinstimmende Resultate und ist deshalb neben dieser S. 822 näher beschrieben und das Nitrometer in der hier zu verwendenden Gestalt abgebildet [3]).

Ferner hat noch P. Charpentier [4]) zwei neue Methoden beschrieben, welche auf maassanalytischer Bestimmung des aus Salzsäure entwickelten

---

[1]) Der Herausgeber hat diese Erscheinung trotz zahlreicher Bestimmungen nach der Bunsen'schen Methode niemals beobachtet.

[2]) Siehe Chem. Ind. 1885, S. 161 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1872 ff.

[3]) Siehe auch die ganz analog verlaufende Titerstellung des Chamäleon unter Abschnitt Schwefelsäure.

[4]) Compt. rend. 101, 316 bis 318 und Chem. Ind. 1886, S. 59.

Chlors beruhen. Beim ersten Verfahren wird das Chlor in Ferrosulfatlösung aufgefangen und die durch Zusatz von Rhodankalium blutroth gefärbte Lösung mit Kalilauge bis zur Entfärbung titrirt [$6\,KCNS + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2(CNS)_6 + 3\,K_2SO_4 — Fe_2(CNS)_6 + 6\,KHO = Fe_2(OH)_6 + KCNS$].

Beim zweiten Verfahren wird das Chlor an Silberlösung gebunden und mit Rhodankaliumlösung entsprechend der Volhard'schen Methode der Ueberschuss der Silberlösung zurücktitrirt.

Die Methode von Fresenius und Will siehe Fresenius, Quantitative Analyse 5, 755 und Mohr, Titrirmethode 5, 590. Bei ihr ist natürlich der Kohlendioxydgehalt des Braunsteins zu berücksichtigen.

Die Bunsen'sche Jodmethode [1]) erheischt nach des Herausgebers Erfahrungen, dass man länger koche als bis die Flüssigkeit im Kolben hellgelb geworden ist, nämlich mindestens 2 Minuten nach Eintritt des bekannten, von der Absorption der Salzsäure herrührenden Geräusches, um das Chlor vollständig auszutreiben. Wurde innerhalb dieser zwei Minuten nicht sehr stark gekocht, so war selbst dann noch nicht alles Chlor ausgetrieben.

Alle basischen Verbindungen (Manganoxydul, Alkali Kalk u. s. w.) absorbiren Salzsäure, Eisenoxydul nimmt Sauerstoff auf, Carbonate wirken ausser der Salzsäureabsorption dadurch schädlich, dass dieselben die Fabrikation sehr beeinträchtigendes Kohlendioxyd erzeugen. Schwerspath und Kieselsäure erschweren häufig mechanisch die Einwirkung der Salzsäure. Die weichen Sorten Braunstein schliessen sich leichter auf als die harten. Diese Umstände erklären die Wichtigkeit der Bestimmung des Salzsäureverbrauches. Die Ausführung der Untersuchung siehe S. 823.

Der Kohlendioxydgehalt darf 1 Proc. (in England wird vielfach nur $^1/_2$ Proc. zugelassen) nicht übersteigen. Die Bestimmung desselben geschieht in bekannter Weise, z. B. nach Fresenius-Will (Fresenius, Quantitative Analyse 5, 365). Bei kleinen Mengen empfiehlt Lunge, das Gas in Ammoniak aufzufangen, durch Calciumchlorid Calciumcarbonat niederzuschlagen und dieses alkalimetrisch zu bestimmen. Der Herausgeber wendet ammoniakalische Baryumchloridlösung zur Absorption an. Das Verfahren ist S. 824 näher beschrieben. Spuren von Kohlendioxyd werden (nach Lunge) erkannt, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämmtliche ihm anhängende Luftblasen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure hinzugesetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; das Kohlendioxyd zeigt sich in Gestalt kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen.

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse 5, 761; Lunge, Sodaindustrie 2, 732 ff.; Mohr, Titrirmethode 2, 594.

Betrieb [1]). 1) *Deacon's Chlorprocess.* Zur Untersuchung kommen die aus dem Chlorentwickelungsapparate austretenden Gase und zwar auf wirksames Chlor, gesammtes Chlor und Kohlensäure [2]). Das von Cl. Winkler in seinen „Industriegasen 2, 318" nach Mittheilungen von Hasenclever auf der chemischen Fabrik Rhenania übliche Verfahren, welches zum Theil auch im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. Aufnahme gefunden hat, ist S. 825 ff. ausführlich wiedergegeben.

2) *Braunsteinregeneration nach Weldon.* Man bestimmt regelmässig den Gehalt des fertigen Schlammes an wirksamem Sauerstoff, bezw. an MnO_2, an basischen Bestandtheilen (sog. Basis), häufig auch den Gesammtmangan- und den Kohlendioxydgehalt.

In neuerer Zeit wird auch die Menge des in der Charge enthaltenen Calciumchlorids ermittelt, da zur Vermeidung der sog. dicken Chargen die Gegenwart eines gewissen Ueberschusses von Calciumchlorid erforderlich ist. Zur Controle des Betriebs werden im Verlaufe der Regeneration häufig dieselben Untersuchungen wie mit dem fertigen Erzeugniss vorgenommen. Die S. 826 ff. mitgetheilten analytischen Methoden wurden in Lunge's Handbuch 2, 826 ff. veröffentlicht; dieselben sind zum Theil Modificationen von Weldon's eigenen Vorschriften und von Lunge selbst im Betriebe des Processes angewendet. In der Wiedergabe im Taschenbuche für Sodafabrikation etc. (S. 127) haben dieselben einige kleine Aenderungen erfahren, die auch hier berücksichtigt sind [3]).

Erzeugniss. *Chlorkalk.* Der Chlorkalk enthält in der Regel noch Calciumhydroxyd, -Carbonat und etwaige Verunreinigungen aus dem zur Fabrikation verwendeten Kalk. — Von den zahlreichen zur Gehaltsbestimmung in Vorschlag gebrachten Methoden, von denen viele von Fresenius (Quant. Analyse 6. Aufl., II, S. 318 ff.) abgehandelt sind, finden eigentlich nur zwei (auf derselben Reaction beruhende) allgemeine Anwendung, nämlich in Frankreich die älteste brauchbare von Gay-Lussac, in den übrigen Ländern die von Penot. Es sind daher auch nur diese beiden und zwar so, wie sie nach Lunge in der Technik ausgeführt zu werden pflegen, unten beschrieben [4]).

Die Gay-Lussac'sche Methode, welche sich darauf gründet, dass freies Chlor Arsenigsäure zu Arsensäure oxydirt: $H_3AsO_3 + 2Cl + H_2O = H_3AsO_4 + 2HCl$, liefert ganz verschiedene Resultate, je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und Arsenigsäure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe (die man als

[1]) Das aus Braunstein und Salzsäure oder nach dem Weldon'schen Verfahren entwickelte Chlorgas bedarf keiner Gehaltsprüfung, da es in diesen Fällen nahezu rein ist. — [2]) Siehe Lunge's Handbuch 2, 861. — [3]) Siehe auch die Verfahren von Pattinson (Journ. of the Chem. Soc. June 1879) und Kessler (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 6). — [4]) Im Taschenbuch für Sodafabrikation etc. hat nur die letztere Aufnahme gefunden.

Indicator benutzt) kein Zeichen, dass die Arsenigsäure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich (Mohr). Allen diesen Uebelständen hat die Penot'sche Methode abgeholfen. Bei der Gáy-Lussac'schen Methode findet man (s. u.), wie viel Liter Chlorgas 1 kg des untersuchten Chlorkalks liefert; die Zahl wird mit dem Coefficient „Gay-Lussac-Grad" versehen.

Das Penot'sche Verfahren drückt (wie alle übrigen) das Ergebniss in Gewichtsprocenten Chlor aus. Die folgende Tabelle von Pattinson (Chem. News **19**, 111) giebt das Verhältniss zwischen den Gay-Lussac'schen und den Penot'schen Procentgraden an, unter Annahme des Moleculargewichtes 35,46 für Chlor, des Gewichtes von 1 Liter Wasserstoff = 0,08961 g bei 0° und 760 mm Druck, und dem entsprechend 1 Liter Chlorgas = 3,17763 g.

Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)	Französische Grade (Gay-Lussac)	Procent Chlor (Penot)
63	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,33	108	34,32
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,61	90	28,60	112	35,59
69	21,93	91	28,92	113	35,91
70	22,24	92	29,23	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	123	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

Als dritte Methode möchte sich wohl sehr bald Lunge's Verfahren der Bestimmung des Chlorkalks durch Zersetzung desselben mit Wasserstoffsuperoxyd und Messen des entbundenen Sauerstoffs im Nitrometer Eingang verschaffen, welche nach einer Privatmittheilung des Herrn Prof. Lunge ebenso glatt verläuft, wie die Analyse des Braunsteins und des Chamäleons. Da für diese Stoffe das Verfahren ausführlich beschrieben ist, so sei hier darauf verwiesen (s. folg. Seite und S. 718, Anm. 2).

Bei sämmtlichen Chlorkalkanalysen darf nicht die klare Chlorkalklösung untersucht werden, sondern man muss eine Probe der umgeschüttelten mit schwebenden Theilchen versehenen Flüssigkeit zur Untersuchung verwenden.

Da jedoch beim Verbrauch in fast allen Fällen nur die klare Lösung benutzt wird, so darf man auf diese den bei der Chlorkalkprobe gefundenen Werth nicht übertragen.

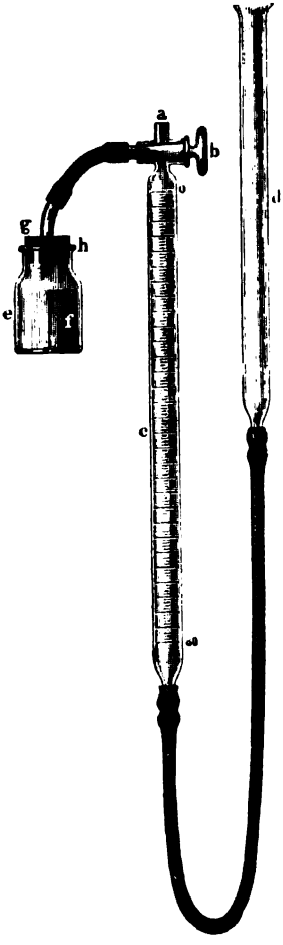
Rohstoff. Braunstein. *Feuchtigkeitsbestimmung* nach Mohr. Man erhitzt den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Spirituslampe und rührt mit dem Thermometer selbst so lange um, bis dasselbe auf 110° gestiegen ist; dann wird die Lampe entfernt, das Rühren aber fortgesetzt, bis das Thermometer auf 120° gestiegen ist, worauf man die Schale im Exsiccator erkalten lässt.

Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs (Mangandioxyd).

a) Die Eisenoxydulsulfatmethode. * Nach Lunge (Taschenbuch für Sodafabrikation) bringt man 1,0875 *g* des aufs Feinste gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins in einen mit Kautschukventil versehenen Auflösungskolben und setzt 75 ccm einer Lösung von 100 *g* reinem Eisenvitriol und 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Gehalt mit einer halbnormalen Chamäleonlösung (1 ccm entspricht 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g Mangandioxyd) an demselben Tage genau festgestellt ist, hinzu. Nach sorgfältigem Verschluss des Kolbens erhitzt man so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Nach völligem Erkalten, während dessen man sich überzeugen muss, ob das Ventil gut geschlossen hat (zu erkennen am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens), verdünnt man mit ca. 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleonlösung bis schwach rosa. Die gebrauchte Menge wird von der, welche 75 ccm Eisenvitriollösung entsprechen, abgezogen; von dem Reste entspricht jeder Cubikcentimeter 0,02175 oder 2 Proc. MnO_2. An Stelle des gewöhnlich verwendeten Auflösungskolbens mit Kautschukventil benutzt man vortheilhaft auch die bekannte Methode, den Hals des Kolbens mit einem Korke zu verschliessen, durch welchen eine zweimal gebogene Glasröhre geht, deren einer Schenkel kurz unter dem Stopfen des Kolbens

endigt, während der andere, viel längere Schenkel in ein Becherglas mit Wasser eintaucht. Wenn etwa durch (an die Oberfläche gerissene) Braunsteintheilchen Spuren von Chlor entwickelt würden, welche nicht auf Eisenlösung wirkten, so würden diese von dem vorgelegten Wasser absorbirt werden, welches nach Entfernung der Flamme in den Entwickelungskolben zurücktreten und noch auf die Eisenlösung reagiren würde.

Fig. 176.



b) Lunge's Wasserstoffsuperoxydverfahren im Nitrometer. Um das Nitrometer in ein für Braunsteinanalyse zu verwendendes Instrument [1]) umzugestalten, kann man dasselbe vereinfachen. Man lässt den Becher fort und ersetzt ihn durch ein einfaches Ausströmungsröhrchen *a*. Der Hahn *b* enthält keine Doppelbohrung, sondern nur eine, aber in der Achse verlaufende und sich rechtwinklig abkrümmende Bohrung, wie es Fig. 176 zeigt. Das Messrohr *c* kann bald unterhalb der Theilung in die Verjüngung übergehen. Die Theilung fängt erst etwas unterhalb des Hahnes *b* mit 0 an. Das Niveaurohr *d* erhält (wie in Zukunft bei allen Nitrometern) oben eine trichterförmige Erweiterung. Das Entwickelungsfläschchen *e* ist, um es leichter zu machen, vor der Lampe geblasen; es enthält im Inneren ein 25 ccm fassendes Röhrchen mit Ausguss *f*, am Boden von *e* angeschmolzen. Das Gasableitungsrohr *g* ist so gebogen, dass das Fläschchen *e* senkrecht herabhängt.

Die Handhabung dieses Apparates ist so einfach, dass wenige Worte zu ihrer Beschreibung hinreichen werden. Die zu analysirende Substanz (Braunstein) kommt am besten stets in den äusseren Raum von *e*, das Reagens, hier also Wasserstoffsuperoxyd, in das Röhrchen *f*. Schon vorher hat man das Quecksilber in *c* durch Heben von *d* auf 0 eingestellt. Wenn man nun das beschickte Fläschchen *e* auf den Kautschukpfropf *h* aufsteckt, so

[1]) Zunächst wurde diese Modification des Nitrometers für die Harnanalyse geschaffen und Ureometer benannt.

würde etwas Druck entstehen, was man aber dadurch vermeidet, dass man vorher den Hahn *b* mit der Oeffnung nach *a* hindreht. Jedenfalls muss auch nachher das Quecksilber bei 0° stehen. Durch Neigen von *e* bis zum Ausfliessen der Flüssigkeit aus *f* und Schütteln entbindet man das Gas, wartet ca. 10 Minuten bis zur Temperaturausgleichung, stellt das Quecksilber in *c* und *d* ins Niveau und liest das Volumen des freigewordenen Gases ab.

Bei der Untersuchung des Braunsteins hat man nun so zu verfahren, dass man, um etwa vorhandene Carbonate zu zersetzen, die aufs Feinste gepulverte Probe im äusseren Raume des Zersetzungsfläschchens mit ganz verdünnter Schwefelsäure schüttelt, dann erst eine überschüssige Menge von Wasserstoffsuperoxyd in das innere Röhrchen giesst, das Fläschchen an das Nitrometer ansteckt, durch Neigen die Substanzen vermischt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, dass die Zersetzung beendigt ist. Ganz ebenso kann man natürlich den regenerirten Braunstein des Weldon-Verfahrens analysiren.

Zur Reduction des gefundenen Gasvolumens auf Temperatur von 0° und einen Barometerstand von 760 mm dient das Reductionsinstrument (s. „Nitrose", S. 716). Jeder Centimeter des gefundenen Sauerstoffs entspricht nach der oben angegebenen Zersetzungsformel 0,0038968 g MnO_2.

Bestimmung der zur Zersetzung nöthigen Salzsäuremenge. * a) Nach Lunge's Taschenbuch löst man in einem Kolben mit Rückflusskühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, deren Gehalt durch Titriren ermittelt worden ist. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlösung versetzt, bis rothbraune Flocken von Eisenhydroxyd entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

b) Stahlschmidt empfiehlt[1]) folgendermaassen zu verfahren: Man füge zu 4,36 g fein geriebenem, in einem Glaskölbchen befindlichem Braunstein 40 g Salzsäure von 1,09 spec. Gew. (18,2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt), verschliesse den Kolben mit einem Kork, durch dessen einfache Durchbohrung eine lange gerade Glasröhre gesteckt ist, und erwärme, bis Lösung des Mangandioxyds erfolgt ist. (Ein nach längerem Erwärmen unlöslich am Boden zurückbleibendes Pulver, aus Schwerspath oder sonst unlöslicher Gangart bestehend, kann hierbei durch Abgiessen der darüber stehenden klaren Flüssigkeit seinem Gewichte nach bestimmt werden.) Man werfe nun in die verdünnte Lösung zwei bis drei Stückchen Marmor, die vorher abgewogen worden sind. Das Calciumcarbonat löst sich in dem Maasse, als freie Säure vorhanden ist, auf. Hat nach gelinder Erwärmung (bei dem wieder aufgesetzten Kork und Glasrohr)

[1]) Bolley's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 5. Aufl., S. 248.

die Gasentwickelung aufgehört, so werden die Marmorstückchen herausgenommen, abgespült, getrocknet und gewogen. Man stellt gleichzeitig mit diesem Versuch in einem ganz ähnlichen Apparate einen anderen mit 40 g (oder 20 g mit nachfolgender Verdoppelung des Resultates) derselben Salzsäure und abgewogenen Marmorstückchen an, aber ohne dass die Säure vorher auf Braunstein eingewirkt hatte, und bestimmt auf die gleiche Weise das Gewicht des Marmors nach beendigter Einwirkung der Säure. Im letzteren Falle ist mehr Marmor gelöst worden. Jedem gelösten Centigramm Marmor entsprechen 7,3 mg Chlorwasserstoff. Man zieht den Gewichtsverlust an Marmor in der mit Braunstein zusammengewesenen Salzsäure von dem Gewichtsverlust der zweiten Probe ab und erhält so diejenige Menge Marmor, die der gebundenen Säure entspricht. Für jedes Centigramm desselben werden 7,3 mg in Rechnung gebracht.

Beispiel. Man habe in der zweiten Probe den Gewichtsverlust der Marmorstückchen = 10 g gefunden, was einem Chlorwasserstoffgehalt von 7,3 entspricht; die theilweise durch Braunstein und seine Beimengungen gesättigte Säure habe einen Gewichtsverlust des Marmors von 1 g veranlasst, es sind daher 9 g Marmor weniger gelöst worden; dies entspricht 6,57 Chlorwasserstoff (0,0100 : 0,0073 = 9,00 : x). Die 4,36 g Braunstein erforderten also 6,57 wasserfreien Chlorwasserstoff. Habe man z. B. nun gefunden, die 4,36 g des fraglichen Braunsteins hätten 2,6 g freies Chlor geliefert. Bei Anwendung von reinem MnO_2 soll sich der verbrauchte Chlorwasserstoff (2 Aequivalent) zu dem gewonnenen Chlor (1 Aequivalent) wie 73 : 35,5 verhalten. Man hätte also für Gewinnung der 2,6 g Chlor 5,34 g wasserfreier Salzsäure (weil 35,5 : 73 = 2,6 : x) brauchen sollen; es wurden aber nach obigem Versuch 6,57 g oder 1,23 g zu viel, das ist anstatt je 100 Theile Chlorwasserstoff 125 Theile verbraucht. — Dieses Verfahren besitzt eine Fehlerquelle, wenn der Braunstein namhafte Mengen von Eisen enthält.

Bestimmung des Kohlendioxyds a) nach J. Post[1]) (besonders zur Bestimmung kleiner Mengen geeignet). Zwei Kochfläschchen mit ammoniakalischer Baryumchloridlösung werden unmittelbar hinter dem Entwickelungskölbchen angebracht (eine Waschflasche, in der leicht etwas Kohlendioxyd absorbirt werden könnte, ist nicht erforderlich). In dem Maasse, wie sich Kohlendioxyd entwickelt, wird in den Kölbchen Baryumcarbonat abgeschieden. — Nach Aufhören der Entwickelung werden die mit Kautschukventil versehenen Kölbchen einige Stunden im Wasserbade erwärmt, wodurch sich das Baryumcarbonat gut absetzt und sich rasch filtriren lässt.

* b) Nach Lunge's Taschenbuch (S. 93) wird das Kohlendioxyd mit Salzsäure ausgetrieben und durch Absorption in Natronkalk dem Gewichte nach bestimmt (S. 694).

Betrieb. Deacon's Chlorprocess. *Untersuchung des aus dem Chlorentwickelungsapparate tretenden Gases*[2]). Man aspirirt 5 Liter des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge

[1]) Nach Cl. Winkler's Vorgange.

[2]) Nach Winkler's Industriegase 2, 318.

von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit einestheils zur Bestimmung des wirksamen Chlors, anderentheils zu derjenigen des Gesammtchlors.

a) Das wirksame Chlor ermittelt man durch Titriren mit Natriumarsenit (arsenigsaurem Natrium); man giebt der Maassflüssigkeit einen Wirkungswerth von 0,0025 g Cl pro Cubikcentimeter. 3,486 g As_2O_3 auf 1 Liter.

b) Das gesammte Chlor (Chlor + Chlorwasserstoff) bestimmt man durch Titriren mit einer Auflösung von 11,972 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht. Wenn, wie es scheint, diese Titrirung direct erfolgt, so stehen durch die Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist daher nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene Unterchlorigsäure vorher reducirt werde; deshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.

100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 Liter Gas. Es sind dann, wenn beispielsweise gebraucht wurden: 50 ccm arsenigsaures Natrium = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor in 1 Liter des Gases enthalten; wenn ferner gebraucht wurden 100 ccm Silbernitrat = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor in 1 Liter des Gases enthalten und der Grad der Zersetzung des Salzsäuregases ergiebt sich (nach der Proportion 0,250 : 0,125 = 100 : x) zu 50 Proc.

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff. Will man nun ferner wissen, mit wieviel Volumprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Säuregehalt des Gases, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direct gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors vorhanden $= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125$ g Cl = 0,1285 g HCl. 1 ccm HCl wiegt 0,00163 g, folglich entsprechen 0,1285 g = 78,8 ccm HCl pro Liter nicht absorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus: 1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff, 78,8 ccm Chlorwasserstoff, 39,3 ccm Chlor oder, in Volumprocenten ausgedrückt, 89,44 Volumproc. Sauerstoff und Stickstoff, 7,04 Volumproc. Chlorwasserstoff, 3,52 Volumproc. Chlor.

c) Die Bestimmung des Gesammtchlors kann auch dazu dienen, den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach

Volumprocenten zu ermitteln. Die gefundenen 0,250 g Gesammtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus: 1000,0 ccm Luft, 157,6 ccm Chlorwasserstoff, was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Volumproc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen allzugrossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichts des Wasserstoffs setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer: $\frac{0{,}125\,g \text{ wirksames Cl}}{0{,}0032}$

$= 39{,}06$ ccm $= 3{,}49$ Volumproc. Cl (statt 3,52); $\frac{0{,}125\,g \text{ unwirksames Cl}}{0{,}0016}$

$= 78{,}12$ ccm $= 6{,}99$ Volumproc. HCl (statt 7,04).

Beim Eintritt in den Zersetzer: $\frac{0{,}250\,g \text{ Gesammt-Cl}}{0{,}0016}$

$= 156{,}25$ ccm $= 13{,}51$ Volumproc. HCl (statt 13,61).

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler fast immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselben genügend vergleichbare Resultate erhält.

d) Kohlendioxydgehalt des Gases[1]). Diesen bestimmt man derart, dass man ein gemessenes Gasvolum (20 Liter) durch ammoniakalische Baryumchloridlösung leitet, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt; man filtrirt das Baryumcarbonat rasch ab und wäscht es mit ausgekochtem Wasser aus, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in Baryumsulfat überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlags berechnet man das Kohlendioxyd in Grammen (1 g $BaSO_4$ = 0,1888 g CO_2).

Braunsteinregeneration nach Weldon. *Der Schlamm.* * Untersuchungsverfahren nach Lunge[2]).

Reagentien. 1) Eine starke, filtrirte Chlorkalklösung (nicht titrirt); 2) eine Lösung von ungefähr 100 g krystallisirtem Eisenvitriol per Liter, mit 100 ccm conc. reiner Schwefelsäure versetzt; 3) eine Chamäleon-

[1]) Winkler, Industriegase 2, 368.

[2]) Lunge's Handbuch f. Sodaindustrie 2, 826 ff. und Taschenbuch f. Sodafabrikation S. 127.

lösung, am bequemsten halbnormal, also 1 ccm entsprechend 0,004 g Sauerstoff oder 0,02175 g Mangandioxyd; sie wird mit feinem Eisendraht eingestellt; 4) eine Lösung von Normaloxalsäure (63 g im Liter); 5) eine Lösung von Normalätznatron (31 g Natriumhydroxyd im Liter).

Mangandioxydgehalt. Man pipettirt 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 bis 200 ccm und stellt den Titer mit Chamäleon fest; einmal genügt für den ganzen Tag. Als Endpunkt wird derjenige genommen, bei dem die Flüssigkeit auf Zusatz von Chamäleon sich nicht mehr augenblicklich entfärbt, sondern rosa wird, diese Farbe vergeht nach etwa $^1/_2$ Minute wieder. Eine zweite Portion von 25 ccm der Eisenlösung wird mit 10 ccm des Manganschlammes versetzt. Man entnimmt denselben der gut umgeschüttelten Probeflasche mit einer Pipette, spritzt dieselbe aussen ab, lässt ihren Inhalt in die Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängenbleibenden Schlamm mit der Spritzflasche nach. Der Schlamm löst sich in wenigen Secunden beim Umschwenken des Becherglases, worauf man mit 100 ccm Wasser verdünnt und sofort mit der Chamäleonlösung titrirt. Die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter, die letzteren abgezogen von der für das Eisen allein gebrauchten, entspricht dem Mangandioxyd und ergiebt dessen Menge im Liter durch Multiplication mit 2,175: In England ist es gebräuchlich, das Mangandioxyd in Pfunden (à 453,5 g) per Cubikfuss (à 28,315 Liter) anzugeben. Man benutzt dazu gewöhnlich eine Pipette, welche $^1/_2$ oder 1 Cubikzoll fasst, und kann dann folgende Formel anwenden (für 1 Cubikzoll): $MnO_2 = \frac{0{,}02175 \times 1728}{453{,}5} x$ $= 0{,}0830\ x$, wo x die Anzahl Cubikcentimeter der halbnormalen Chamäleonlösung bedeutet, welche man durch Subtraction der zum Rücktitriren gebrauchten von dem Titer der Eisenlösung gefunden hat. Oder man kann auch die wie oben gefundene Zahl Gramme per Liter mit 0,0624 multipliciren, um auf englische Pfund per Cubikfuss zu kommen.

Gehalt an Basis. Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hohem Gehalt an Basis ist dies zu wenig) Normaloxalsäure mit Wasser auf etwa 100 ccm, erwärmt auf 60 bis 80°, setzt 10 ccm „Schlamm“ unter den oben angeführten Vorsichtsmaassregeln des Auswaschens der Pipette u. s. w. zu und schüttelt unter fortgesetztem Erwärmen, bis der Niederschlag rein weiss geworden ist, was meist in weniger als einer Minute geschieht. Alsdann titrirt man mit Normalnatronlauge zurück, um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäure zu erfahren; da die genaue Ermittelung des Neutralisationspunktes einige Schwierigkeiten hat, weil die Endreaction mit Lackmustinctur, selbst bei bedeutendem Zusatze derselben, in diesem Falle nicht sehr scharf ist, so verdünnt man das Ganze auf 202 ccm (wovon 2 ccm dem Volumen des Niederschlages entsprechen), giesst durch ein trockenes Filter und titrirt von dem Filtrat 100 ccm mit Natronlauge zurück; die Endreaction mit Lackmus oder Corallin ist nun viel schärfer. Die Oxalsäure wirkt dabei folgender-

maassen: Einmal zersetzt sie sich mit sämmtlichem Mangandioxyd in Manganoxydul und Kohlendioxyd; es wird also für jeden oben verbrauchten Cubikcentimeter Halbnormal-Chamäleon $^1/_2$ ccm Normaloxalsäure verbraucht. Genau dieselbe Menge wird aber verwendet, um mit dem Manganoxydul oxalsaures Salz zu bilden, und eine fernere Menge wird zur Sättigung der vorhandenen basischen Bestandtheile Mangan-, Calcium-, Magnesium-, Eisenoxyd etc. verwendet. Diese letztere Menge, die man eben wissen will, erfährt man nun, wenn man von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Oxalsäure die bei dem Titriren auf Mangandioxyd gefundene Anzahl Cubikcentimeter abzieht; der Rest der Oxalsäure ist gleich der Basis, und das gewünschte Verhältniss zum Mangandioxyd wird gefunden, wenn man in diesen Rest mit der halben Chamäleonmenge (da die Oxalsäure normal, das Chamäleon nur halbnormal ist) dividirt.

Berechnung der Basis. Man habe z. B. den Titer der Eisenlösung = 28,0 Chamäleon gefunden. Nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm seien nur noch 11,5 ccm Chamäleon gebraucht, also $x = 16{,}5$ gefunden, so ist der Gehalt des Schlammes = 35,88 g Mangandioxyd im Liter. — 10 weitere Cubikcentimeter des Schlammes wurden mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt und auf 202 ccm gebracht; davon wurden 100 ccm abfiltrirt, sie verbrauchten 1,6 ccm Normalnatron. Zieht man das Doppelte hiervon (3,2) von 25 ab = 21,8, so entspricht dieser Theil dem Gesammtverbrauch von Oxalsäure. Von diesem muss 16,5 für Mangandioxyd abgezogen werden und es bleibt 5,3 für die Basis. Die Proportion ($^1/_2 \times 16{,}5 =$) $8{,}25 : 5{,}3 = 1 : 0{,}642$ ergiebt in der letzten Zahl (0,642) das, was man im Weldon-Verfahren als „Basis" bezeichnet.

Gesammtmangangehalt des Schlammes. Man kocht 10 ccm des Schlammes mit Salzsäure bis zur Vertreibung der Gesammtchlormenge, neutralisirt die freie Säure mit gefälltem Calciumcarbonat und setzt unter fortgesetztem Kochen klare (filtrirte) Chlorkalklösung hinzu, bis die Flüssigkeit eine rothe Färbung zeigt (Bildung von übermangansaurem Salz) und noch überschüssiger Chlorkalk durch den Geruch bemerkbar ist. Sobald dies erreicht ist, stellt man das Kochen ein und zerstört die rothe Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämmtliches Mangan ist jetzt im Niederschlage als Mangandioxyd enthalten; man bringt denselben auf ein Filter, wäscht ihn vollkommen aus, bis das Filtrat mit Kaliumjodid keine Reaction mehr giebt, löst den Niederschlag in der angesäuerten Lösung von Eisenvitriol auf und titrirt mit Chamäleon zurück, wie bei der oben beschriebenen Bestimmungsmethode des im Schlamme schon fertig enthaltenen Mangansuperoxydes.

Erzeugniss. Chlorkalk. * *Probenahme.* Die sicherste Probenahme aus Fässern erfolgt nach Lunge's Taschenbuch in der folgenden Weise. Man nimmt den oberen Fassboden weg, zieht eine Handvoll der Waare, so tief man hinuntergreifen kann, heraus und wirft das so erhaltene Muster in ein gut verschliessbares Pulverglas. Hierbei ist die Berührung mit der Luft eine möglichst kurze. Die Muster müssen an

einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt und möglichst bald analysirt werden.

Gehaltsbestimmung. a) Gay-Lussac'sche Methode. Bei dieser werden 198 Gewichtstheile Arsentrioxyd (Arsenigsäure, As_2O_3) durch 142 Gewichtstheile Chlor (4 Cl) in Arsenpentoxyd (Arsensäure, $As_2O_5 + 4H_2O$) verwandelt; oder 1 Liter Chlor gemessen, bei 0^0 und 760 mm Druck (= 3,17344 g) oxydirt 4,425 g As_2O_3. Diese Menge von Arsentrioxyd wird auch von einem Volumen einer chlorhaltigen Flüssigkeit oxydirt werden, welches genau 1 Liter Chlorgas enthält. Man bereitet daher eine Normallösung aus 4,425 g reinem Arsentrioxyd, welches man mit Salzsäure und ungefähr 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau 1 Liter verdünnt. Von dem zu untersuchenden Chlorkalk werden 10 g abgewogen, mit wenig Wasser in einem Porcellanmörser zu einem zarten Schlamm verrieben, welchen man aus dem Mörser allmälig in eine Literflasche spült und bis zur Marke verdünnt. Man nimmt 10 ccm der Arsenigsäurelösung mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen Indigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalkmilch aus einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist. So lange noch Arsenigsäure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor vorweg in Beschlag, so dass die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald die letzte Spur Arsenigsäure oxydirt ist. Das gebrauchte Volum von Chlorkalklösung entspricht den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der angewandten Arsenigsäurelösung erforderlich waren. Wenn man mit den verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, so erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorkalks liefern würde.

b) Penot's Methode. Bei dieser titrirt man mit einer alkalischen Arsenitlösung (während Gay-Lussac's Verfahren in saurer Lösung vorgenommen wird) und vermeidet dadurch jedes Entweichen von Chlor, ausserdem besitzt der angewendete Indicator, Jodkaliumstärkepapier, keinen der der Indiglösung anhaftenden Uebelstände.

Man bereitet sich eine Maassflüssigkeit durch Auflösen von $^1/_{40}$ Mol. = 4,95 g Arsentrioxyd in dem vierfachen Gewichte Mononatriumcarbonat ($NaHCO_3$) und etwa 200 g Wasser. Weder die Arsenigsäure, noch das Carbonat dürfen oxydirbare Schwefelverbindungen enthalten, wenn die Maassflüssigkeit sich halten soll; das Arsentrioxyd (welches übrigens meist im Handel ganz rein vorkommt, wenigstens dasjenige in porcellanartigen Stücken) wird durch Sublimiren einer Probe zwischen zwei Uhrgläsern geprüft, wobei das rothe oder gelbe Arsensulfid zuerst sublimirt und sich leicht bemerkbar macht; auch soll eine kleine Probe, auf Platinblech erhitzt, sich vollkommen verflüchtigen. Die Lösung hält sich selbst in unvollständig gefüllten Flaschen Jahre lang ohne alle Veränderung. — Man bereitet sich ferner Jodkaliumstärkepapier, indem man etwas Stärke mit dem hundertfachen Gewicht Wasser einige Zeit kocht, filtrirt,

wenig Kaliumjodid hinzusetzt und schwedisches oder anderes dichtes Filtrirpapier damit tränkt. Besser bereitet man dieses Papier jedesmal frisch, indem man eine durch Kochsalz, Chlorzink und dergleichen haltbar gemachte Stärkelösung verwendet, von der man wenige Cubikcentimeter mit einem Körnchen Jodkalium versetzt und auf einem Porcellanteller ausgebreitetes Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction auf genässtem Papier ist weit empfindlicher als auf trockenem. Man kann ein solches Papier immer wieder von Neuem verwenden, wenn man es auf einer Unterlage an einem staubfreien Orte aufbewahrt; die beim Gebrauche darauf erzeugten Jodflecke verschwinden nach einigen Stunden, und das Papier ist nach Anfeuchten mit der Spritzflasche wieder brauchbar.

Zur Ausführung der Operation bereitet man sich eine Chlorkalklösung wie beim Gay-Lussac'schen Verfahren; lauwarmes Wasser ist nur mit Vorsicht zu nehmen, da warme Lösungen von Chlorkalk schnell verderben. Mohr empfiehlt zu dem Zwecke der Vertheilung des Chlorkalks eine Schüttelflasche mit böhmischen Granaten, bei denen aber das völlig reine Abspülen nicht so leicht zu erreichen ist, als im Porcellanmörser. Als Grundgemisch nimmt Lunge[1]) 7,100 g Chlorkalk, welche im Porcellanmörser abgerieben und auf ein Liter gebracht werden. Für jede Operation werden 50 ccm = 0,355 g mit der Pipette herausgenommen, welche, wenn sie 100 Proc. Chlor enthielten, von der $^1/_{40}$ Molecül enthaltenden Arsenlösung 100 ccm gebrauchen würden; die wirklich gebrauchten Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigen daher ohne alle Rechnung an, wie viel Procent wirksames (bleichendes) Chlor in dem Chlorkalk vorhanden war. Man pipettirt also 50 ccm der Chlorkalklösung nach gutem Umschütteln des Kolbens in ein Becherglas und lässt von der Arsenlösung aus einer Quetschhahnbürette unter Umschwenken so viel hinzulaufen, bis auf dem Reagenspapier kein Flecken mehr entsteht oder dasselbe kaum merklich gebläut wird. Nach einiger Uebung braucht man in der Regel nur vier- bis fünfmal zu probiren, um bis auf den Tropfen ($^1/_{10}$ oder selbst $^1/_{20}$ Proc. genau) zu titriren.

Mohr hat die Penot'sche Methode, welche meist nach der ursprünglichen Vorschrift ausgeführt wird, dahin modificirt, dass er sofort einen Ueberschuss von Arsenlösung und dann etwas Stärkelösung zusetzt und darauf mit einer der Arsenlösung äquivalenten Jodlösung (enthaltend 12,7 g Jod und etwa 25 g Jodkalium im Liter) zurücktitrirt. Man erspart auf diese Weise zwar das „Tüpfeln", braucht aber zwei Maassflüssigkeiten statt einer.

[1]) Vergl. Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc. S. 130.

XII.

Handelsdünger.

1) Allgemeines.

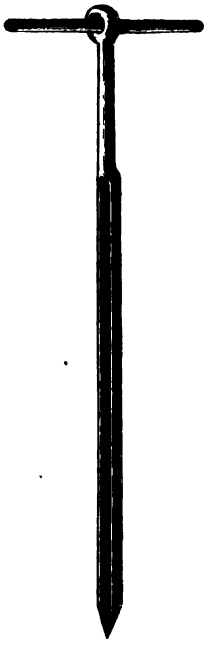
Uebersicht. Der durch chemische Analyse festzustellende Gebrauchswerth der verschiedenen Handelsdünger richtet sich nach dem Gehalt derselben an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali unter Berücksichtigung der Verbindungsformen genannter Pflanzennährstoffe; es beschränkt sich demgemäss die Untersuchung der Düngefabrikate wesentlich auf eine quantitative Feststellung des Gehaltes an jenen drei Werthbestandtheilen und eine Ermittelung ihrer Verbindungsformen bezw. ihrer Löslichkeitsgrade. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Handelsdünger oder ihres Gehaltes an Sand, Asche etc. hat einen nur untergeordneten Werth und wird seltener ausgeführt. Auch bei der Untersuchung der in der Düngerindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien bildet die Bestimmung des Gehaltes an Phosphorsäure, Stickstoff und Kaliumoxyd die Hauptsache; nur in seltenen Fällen ist die gleichzeitige Feststellung einiger für den Gebrauchswerth des Rohmaterials in Betracht kommender Nebenbestandtheile, wie beispielsweise der Gehalt der verschiedenen Phosphate an Eisenoxyd, Thonerde und Carbonaten von Bedeutung.

Bezüglich des Ausdrucks der analytischen Ergebnisse ist es — in Deutschland wenigstens — Gebrauch im Düngerhandel, den Phosphorsäuregehalt der Düngemittel als Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5), oder in den Rohphosphaten als Tricalciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$), den Stickstoffgehalt als elementaren Stickstoff (N) und den Kaliumgehalt als Kaliumoxyd (K_2O) berechnet, anzugeben und solchen Gehalt nicht auf getrocknete, sondern — falls es nicht ausdrücklich anders angegeben — auf die Handelswaare von gegebenem Wassergehalt zu beziehen.

Herstellung einer Mittelprobe zum Zwecke der Untersuchung. Liegt ein grobstückiges (Phosphorit, Knochen, Leder etc.)

oder mit grösseren Knollen (Rohguano) untermischtes Rohmaterial zur Untersuchung vor, so ist zunächst eine grössere aus verschiedenen Stellen des betreffenden Haufens zusammenzutragende Menge desselben — welche je nach der Grösse des zu prüfenden Vorrathes 5 bis 100, eventuell selbst bis zu 500 kg betragen muss — einer Zerkleinerung unter Anwendung geeigneter Mahl- und Siebvorrichtungen zu unterwerfen. Die zermahlene und sorgfältig durchmengte Substanz wird alsdann auf einer geeigneten Unterlage gleichmässig ausgebreitet; mit einem Löffel oder einem anderen passenden Geräth nimmt man von möglichst vielen Stellen der Masse kleinere Portionen, bis diese zusammen etwa 500 g betragen, mischt die Proben in einer Reibschale und füllt die so hergestellte Mittelprobe in ein trockenes, gut zu verschliessendes Glasgefäss.

Fig. 177.



Zur Entnahme von Mittelproben aus grösseren Haufen oder in Säcke gefüllten, gemahlenen und gesiebten Fabrikaten pflegt man sich des sogenannten Probestechers (Fig. 177), eines rinnenförmigen eisernen, an dem einen Ende in eine Spitze auslaufenden, an dem anderen mit einem Handgriff versehenen Löffels von 3 bis 4 cm Breite und etwa 60 cm Länge zu bedienen. Man sticht mit diesem Löffel in den Haufen oder den Sack bis zum Handgriff hinein, dreht einige Male um, zieht langsam wieder heraus, entleert den Löffel in ein passendes Gefäss und wiederholt diese Operation an verschiedenen Stellen des Haufens resp. bei verschiedenen Säcken so oft, als es zur Erzielung einer Durchschnittsprobe nöthig erscheint. Je grösser der zu prüfende Haufen oder die Anzahl der Säcke ist, je grobkörniger oder je ungleichmässiger gemischt die Waare ist, um so mehr Proben sind zu entnehmen. Mit Hülfe eines solchen Probeziehers ist man im Stande, nicht nur aus verschiedenen Säcken oder von verschiedenen Stellen eines Haufens ziemlich gleich grosse Quantitäten, sondern diese zugleich auch aus verschiedenen Schichten der Waare zu entnehmen. Handelt es sich um die Untersuchung sehr grosser, etwa über 1000 Centner betragender Vorräthe, so ist es dringend zu empfehlen, mehrere Durchschnittsmuster herzurichten und dieselben getrennt zu untersuchen.

Bevor man nun zur Ausführung der Analyse schreitet, ist das auf vorstehend beschriebene Weise gezogene Durchschnittsmuster in den meisten Fällen einer noch weiteren Vorbereitung zu unterwerfen. Ist nämlich die Substanz nicht sehr feinpulverig und gleichmässig, sondern mit gröberen Stücken oder Knollen untermengt, wie es bei Kalisalzen,

Ammoniaksalz, Superphosphaten der Fall ist, so trennt man die gröberen Theile von den feineren durch Anwendung eines Blechsiebes mit Löchern von 1,5 bis 2 mm Durchmesser, zerreibt den Siebrückstand in einer Reibschale bis zur Feinheit des Siebproductes und mischt ihn alsdann mit letzterem auf das Sorgfältigste. Mitunter kommen Superphosphate vor, welche beim Reiben schmierig werden. Man thut am besten, in solchen Fällen durch gelindes Drücken nur die Klümpchen zu zertheilen und lieber eine etwas grössere Menge der Substanz für die Analyse zu verwenden, anstatt die Probe durch starkes Drücken und Reiben in einen Teig zu verwandeln. Besteht die Düngerprobe aus einem gröberen Knochenmehl oder einem anderen harten grobkörnigen Material, so mahlt man die Substanz auf einer kleinen Handmühle zu Pulver und mengt dieses sorgfältig, wobei es in manchen Fällen nothwendig ist, einen kleineren Theil desselben in einer Reibschale noch weiter zu zerkleinern, um eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten.

Darstellung der gebräuchlichsten Lösungen und Titerflüssigkeiten. 1. *Molybdänlösung.* 110 g Molybdänsäure werden in eine Literflasche gebracht, mit circa 150 ccm Wasser übergossen und in circa 350 ccm 8procentigem Ammoniak gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter mit Wasser verdünnt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.

2. *Ammonnitratlösung.* 750 g Ammonnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt.

3. *Magnesiamixtur.* 110 g krystallisirtes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammonchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen; nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

4. *Natriumacetat-Lösung.* 100 g krystallisirtes Natriumacetat löst man unter Zufügen von 40 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure oder 1,045 specif. Gew.) in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 Liter und filtrirt.

5. *Titrirte Calciumphosphatlösung* zur Titerstellung der Uranlösung. Ungefähr 5,5 g reines Tricalciumphosphat werden in einen Literkolben gebracht und in eben ausreichender Menge Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt, filtrirt und dreimal in je 50 ccm des Filtrats der Gehalt an Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 836) bestimmt. 70 ccm Molybdänlösung sind zum Ausfällen erforderlich. Das Mittel der erhaltenen Resultate (deren grösste Differenz 1 mg Phosphorsäure noch nicht erreichen darf) wird als der Titer der Lösung notirt.

6. *Titrirte Uranlösung.* 100 g fein zerriebenes Uranacetat werden unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäure

oder 1,045 specif. Gew.) in ungefähr $2^1/_2$ Liter Wasser gelöst; die Lösung wird einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung bringt man 50 ccm titrirte Calciumphosphatlösung (5) in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen, fügt 10 ccm Natriumacetatlösung (4) hinzu und titrirt, wie auf S. 838 näher beschrieben, mit der zu bestimmenden Uranlösung. Dieser Versuch ist so oft und unter grösster Sorgfalt zu wiederholen, bis ein absolut sicheres und genaues Resultat erzielt ist. Die Uranlösung wird alsdann mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass 1 ccm derselben = 0,005 g P_2O_5 entsprechen. Nachdem die so verdünnte Uranlösung durch nochmalige sorgfältige Titration der Calciumphosphatlösung geprüft und ihr Wirkungswerth als genau dem Titer: 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 entsprechend befunden worden ist, bewahrt man sie in verschlossenen, vor Licht geschützten Flaschen auf.

7. *Concentrirte Citratlösung.* 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt, darauf wird bis zur Marke mit Wasser verdünnt.

8. *Verdünnte Citratlösung.* 1 Vol. concentrirte Citratlösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt.

9. *Normalsalpeterlösung.* 33 g Natriumnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt.

10. *Titrirte Lösung von Natriumcarbonat* (zur Titerstellung der Schwefelsäure). 13,2 bis 13,5 g wasserfreies reines Natriumcarbonat (durch öfteres Umkrystallisiren des käuflichen reinen Natriumcarbonats oder durch Glühen von reinem sogenanntem Natriumbicarbonat hergestellt) schmilzt man im Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Den Tiegel bringt man darauf in eine Porcellanschale, übergiesst ihn mit destillirtem Wasser, spült die Lösung in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung bringt man alsdann in eine mit Deckel gewogene halbkugelige Platinschale, verdampft auf dem Wasserbade, trocknet bei allmälig gesteigerter Temperatur im Luftbade, erhitzt bei aufgelegtem Deckel vorsichtig über der Flamme bis schliesslich zum starken Glühen, lässt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt wieder. Deckt der bei diesem Versuch gefundene Gehalt der Lösung an Natriumcarbonat sich mit genügender Genauigkeit mit dem aus der aufgelösten Menge des Salzes sich ergebenden, so wird derselbe als der Titer der Lösung notirt.

11. *Titrirte Schwefelsäure* (Halbnormalsäure). Man verdünnt ungefähr 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit destillirtem Wasser zu 1 Liter, lässt die Flüssigkeit bis auf $17^1/_2{}^0$ C. erkalten und stellt den Titer folgendermaassen fest: 20 ccm der Schwefelsäure lässt man in eine Porcellanschale fliessen, fügt einige Tropfen Corallinlösung

hinzu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natriumhydroxyd enthält; die verbrauchten Cubikcentimeter dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm titrirte Natriumcarbonatlösung (10) in ein Kochfläschchen, färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) der zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs das Resultat sichergestellt ist, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der titrirten Lösung von Natriumcarbonat 30 ccm Schwefelsäure zugesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Säure 9 ccm Natronlauge verbraucht worden, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge (21,4 : 20 = 9 : x; x = 8,41) 8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm Säure in Abzug zu bringen sind. 50 ccm der Natriumcarbonatlösung sind mithin durch (30 minus 8,41 = 21,59) 21,59 ccm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der Natriumcarbonatlösung seien 0,650 $CO(ONa)_2$ enthalten, so berechnen sich daraus (106 : 80 = 0,65 : x; x = 0,4906) 0,4906 g SO_3, welche in 21,59 ccm Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf Halbnormalsäure (welche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm derselben auf (0,40 : 20 = 0,4906 : x; x = 24,53) 24,53 ccm mit Wasser zu verdünnen, oder man hat auf je 1 Liter Säure 136,2 ccm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine nochmalige Titration vorgenommen und eventuell durch Wasser- oder Säurezusatz der Titer so gestellt, dass 20 ccm der Säure genau 0,400 g SO_3 enthalten.

12. *Titrirte Natronlauge* (Viertelnormal-Natron). Etwa 110 g reines kohlensäurefreies Natriumhydroxyd werden in 10 Liter destillirtem Wasser gelöst. Der Lösung wird so viel zerriebener Aetzbaryt zugefügt, als zur Fällung der vorhandenen Kohlensäure erforderlich ist, und darauf filtrirt. Zur Titerstellung dieser Lösung bringt man 20 ccm Halbnormal-Schwefelsäure in eine Porcellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der Natronlösung bis zu eintretender Rothfärbung. Die Natronlösung verdünnt man alsdann so weit mit destillirtem Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der Halbnormalsäure entsprechen. Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlösung auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen eventuell durch Wasser- oder Natronzusatz zu corrigiren. Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

13. *Brom-Natronlauge.* 80 g Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird durch Einsetzen in kaltes Wasser

gekühlt, auf 1 Liter verdünnt, mit 20 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

14. *Platinlösung*[1]) (100 ccm = 5 g Pt). 1 Thl. metallisches Platin erhitzt man mit 7 bis 8 Thln. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. in einem Kochfläschchen bis auf etwa 80° C. und fügt ungefähr 10 Tropfen concentrirte Salpetersäure hinzu. Nachdem die (bei Verwendung von Platinmohr sehr heftig auftretende) Reaction vorüber ist, wiederholt man den tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure unter jedesmaligem Abwarten der Reaction so oft, bis alles Platin (bis auf einen geringen aus fremden Stoffen bestehenden Rückstand) gelöst ist. Mehr als $1^1/_2$ Thle. Salpetersäure dürfen nicht verwendet worden sein. Die erkaltete Lösung filtrirt man in eine Porcellanschale, wäscht das Filter mit Wasser nach und dampft die Lösung im Wasserbade bis auf einen in der Kälte erstarrenden Rückstand ab. Diesen Rückstand versetzt man (um etwa noch vorhandene Salpetersäure zu zersetzen) mit etwa 25 bis 50 ccm Salzsäure, dampft wieder auf dem Wasserbade ein und nimmt den jetzt erhaltenen Rückstand so oft mit destillirtem Wasser auf und dampft ihn bei Wasserbadwärme so oft wieder ein, als noch Säuredämpfe wahrnehmbar sind. Den säurefreien Rückstand löst man jetzt in destillirtem Wasser auf, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit so viel Wasser, dass auf 1 g des zur Auflösung verwendeten Platins etwa 16 bis 18 ccm Flüssigkeit erhalten werden, bestimmt alsdann den Gehalt dieser Lösung an metallischem Platin durch Abdampfen von 5 ccm derselben in einem gewogenen Porcellantiegel, Glühen und Wägen des Rückstandes, und versetzt die Platinlösung mit so viel Wasser, dass 100 ccm = 5 g Platin enthalten. Die Platinlösung muss, auf dem Wasserbade abgedampft, einen in absolutem Weingeist vollkommen klar löslichen Rückstand hinterlassen und darf nicht röthlich (Anwesenheit von Platinchlorür) gefärbt sein.

Analytische Methoden. I. Phosphorsäurebestimmung.

1. *Molybdänmethode.* Uebersicht. Wird die wässerige oder saure Lösung eines Phosphates mit einem so grossen Ueberschuss einer Auflösung von Ammonmolybdat in Salpetersäure versetzt, dass auf 1 Thl. Phosphorsäure 50 Thle. Molybdänsäure kommen, so scheidet sich beim Erhitzen der Mischung auf circa 70 bis 80° C. binnen einer halben Stunde sämmtliche Phosphorsäure in Form eines gelben Niederschlages von Ammonphosphormolybdat aus. Durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit ammonchloridhaltiger Magnesiumchloridlösung lässt der gelbe Niederschlag sich in Ammon-Magnesiumphosphat überführen, welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeht und als solches gewogen und zur Berechnung gezogen wird.

[1]) Vergl. unten.

Versetzt man die Phosphatlösung mit so viel Ammonnitrat, dass die aus Phosphatlösung und Molybdänlösung bestehende Mischung circa 15 g Ammonnitrat in 100 ccm enthält, so sind nur 25 Theile Molybdänsäure erforderlich, um 1 Theil Phosphorsäure zu fällen.

Ausführung. 25 bis 50 ccm der zu untersuchenden Phosphorsäurelösung, in welcher 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht, mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 nicht weniger als 0,5 ccm Molybdänlösung kommen, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Ammonnitratlösung zugefügt, als das Volumen der Mischung dividirt durch 4 beträgt. Nach circa 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade und erfolgter Abkühlung wird filtrirt. Der Niederschlag wird mit 3 procentiger Salpetersäure, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen und in die ammoniakalische Lösung werden 20 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach circa 1 Stunde wird filtrirt, der Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, mit 2 procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und zuerst sehr gelinde, dann bei schräg gelegtem Tiegel stark geglüht, bis der Tiegelinhalt völlig weiss geworden ist. — Diese Methode, welche hauptsächlich dadurch von ganz besonderem Werth ist, dass sie sich auch bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd anwenden lässt, giebt sehr genaue und zuverlässige Resultate, falls man genau nach obiger Vorschrift verfährt und insbesondere die folgenden Momente beachtet. 1. Zum Ausfällen mit Molybdänlösung verwende man möglichst nicht weniger als 0,1 g und nicht mehr als 0,2 g Phosphorsäure und richte die Concentration der Phosphorsäurelösung so ein, dass diese Menge in 25 bis 50 oder höchstens 100 ccm enthalten sei. — 2. Zur Ausfällung von 0,1 g Phosphorsäure sind nicht weniger als 50 ccm der nach angegebener Vorschrift (S. 833) bereiteten Molybdänlösung anzuwenden. — Bevor man den gelben Niederschlag abfiltrirt, prüfe man, ob ein genügender Ueberschuss von Molybdänsäure vorhanden gewesen ist. Man nehme mittelst einer Pipette 1 bis 2 ccm der Flüssigkeit, versetze dieselben im Reagensröhrchen mit dem gleichen Volumen Molybdänlösung und erwärme gelinde. Entsteht eine gelbe Trübung, so giesse man die Probe zurück, füge noch etwas Molybdänlösung hinzu, erwärme nochmals, lasse absitzen und prüfe aufs Neue. Bleibt die Probe beim Erwärmen klar, so ist man sicher, dass die Fällung der Phosphorsäure eine vollständige war. — 3. Aus Magnesiumsulfat bereitete Magnesiamixtur ist nicht zu verwenden. — 4. Eine Erwärmung der mit Magnesiamixtur versetzten Flüssigkeit ist nicht statthaft. — 5. Das Auswaschen des Ammon-Magnesiumphosphats ist so lange fortzusetzen, bis die Chlorreaction verschwunden ist.

2. *Uran-Titrirmethode.* Allgemeines. Die Uran-Titrirmethode gründet sich darauf, dass Uranacetat aus phosphorsäurehaltigen

Flüssigkeiten, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthalten, Uranphosphat (bei Gegenwart von Ammonsalzen Ammon-Uranphosphat) ausfällt und ein Ueberschuss von Uranacetat mit grosser Schärfe durch Zusatz von Kaliumferrocyanür-Lösung erkannt werden kann, indem letzteres mit löslichen Uransalzen (nicht mit dem unlöslichen Uranphosphat resp. Ammon-Uranphosphat) rothbraunes Uranferrocyanid bildet.

Ausführung. 50 ccm der zu prüfenden Phosphorsäureflüssigkeit, in welchen bis zu 0,12 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen von circa 125 ccm Inhalt gebracht, mit 10 ccm der nach oben angegebener Vorschrift bereiteten Lösung von Natriumacetat, darauf mit einer dem vermutheten Phosphorsäuregehalt annähernd entsprechenden Menge titrirter Uranlösung versetzt und auf circa 80 bis 90°C. erhitzt. Durch Eintauchen eines an seinem Ende zu einem kleinen runden Knopf von 7 bis 8 mm Durchmesser verdickten Glasstäbchens entnimmt man jetzt der Flüssigkeit eine kleine Probe, breitet diese auf einem weissen Porcellanteller zu einer Fläche von etwa 1 cm Durchmesser aus und bringt in die Mitte dieser Flüssigkeitsfläche einen Tropfen frisch bereiteter gesättigter Lösung von Kaliumferrocyanür. War eine Spur überschüssigen Uranacetats in der Mischung, so erzeugt der Tropfen Blutlaugensalzlösung einen röthlichbraunen Fleck, der sich mit grosser Schärfe von dem weissen Porcellan abhebt und von der umgebenden nahezu farblosen Flüssigkeit abgrenzt. Erzeugt der Tropfen Blutlaugensalzlösung noch keine Färbung, so wird mit dem Zusatz von Uranlösung (jedesmals nur $^1/_2$ ccm) und der Prüfung eines herausgenommenen Tropfens so lange fortgefahren, bis jene Reaction schwach aber deutlich eintritt. Die Mischung wird nun einige Minuten lang erhitzt und abermals geprüft, worauf, wenn auch jetzt die Reaction deutlich eintritt, der Vorversuch beendet ist. Neue 50 ccm der Phosphorsäurelösung werden jetzt mit 10 ccm Natriumacetat und annähernd so viel Uranlösung versetzt, als beim Vorversuch bis zum Eintritt einer schwachen Reaction erforderlich gewesen war. Darauf wird erhitzt, mit Blutlaugensalzlösung geprüft und — falls noch keine Reaction sichtbar — so lange Uranlösung (jedesmal aber nicht mehr als 0,2 ccm) hinzugefügt, bis die erste sehr schwach bräunliche Färbung eintritt [1]). Die Menge der verbrauchten Uranlösung wird jetzt abgelesen, notirt und zur Berechnung gezogen, worauf man, um sich der Richtigkeit der angenommenen Endreaction zu vergewissern, der Mischung noch weitere 0,2 ccm Uranlösung zusetzt, wodurch eine Reaction erhalten werden muss, die deutlich stärker ist, als die vorherige und als die bei der Titerstellung der Uranlösung angenommene.

[1]) Beim zweiten Versuch wird man bis zum Eintritt der Reaction in der Regel einige Zehntel Cubikcentimeter Uranlösung mehr gebrauchen als beim Vorversuch, weil beim Erhitzen einer mit unzureichender Menge Uranlösung versetzten essigsauren Phosphatlösung leicht etwas Calciumphosphat zur Abscheidung gelangt, das sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht.

Die Uran-Titrirmethode ist nur bei Abwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde anwendbar, da die Phosphate dieser Verbindungen in Essigsäure unlöslich und durch Uranacetat nicht vollständig zersetzbar sind.

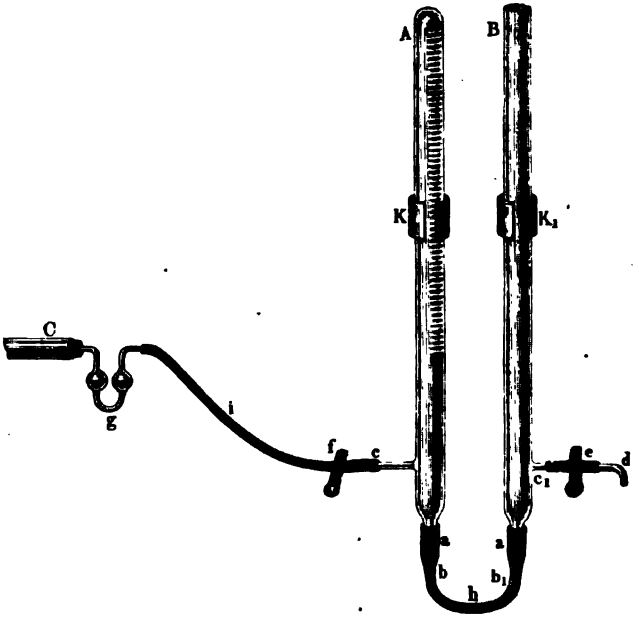
Bei der Ausführung der Uranmethode sind wesentlich die folgenden Momente zu beachten. 1. Die zur Titrirung verwendeten 50 ccm Phosphorsäureflüssigkeit dürfen keine grössere Menge freier Säure enthalten, als solche durch das in 10 ccm Uranacetat enthaltene Natrium gebunden werden kann. Ist mehr freie Säure vorhanden, so ist der Ueberschuss zuvor in der Weise zu beseitigen, dass man die Lösung bis zum Eintritt einer bleibenden geringen Trübung mit Natronlauge versetzt, und die Flüssigkeit durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure wieder klärt. — 2. Die zu titrirende Phosphorsäurelösung muss nach Zusatz von Natriumacetat klar bleiben. Eine Trübung verräth Gegenwart von Eisen- oder Thonerdephosphat und macht die Uranmethode unanwendbar. — 3. Da das Natriumacetat die Fällung der Uranlösung durch Kaliumferrocyanür beeinträchtigt und verzögert, so ist möglichst ein stets gleiches Verhältniss zwischen Natriumacetat und dem Flüssigkeitsquantum einzuhalten. — 4. Da beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Calciumphosphat ein Theil des letzteren zur Abscheidung gelangt und sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht, so ist die ganze zur Zersetzung des Calciumphosphats erforderliche Menge Uranlösung bis auf einen Rest von höchstens 0,6 ccm der kalten Phosphorsäureflüssigkeit hinzuzufügen, bevor man mit der Erwärmung beginnt. Durch Vorversuche ist die zur Ausfällung erforderliche Menge der Uranlösung so weit zu ermitteln, dass man solcher Forderung genügen kann. — 5. Die Kaliumferrocyanür-Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

II. **Stickstoffbestimmung.** 1. *Nach Dumas.* Uebersicht. Beim Glühen irgend einer stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer wird sämmtlicher Stickstoff in elementarer Form frei, indem das Kupferoxyd oxydirend auf alle verbrennlichen Elementarbestandtheile der stickstoffhaltigen Substanz, das vorgelegte metallische Kupfer dagegen desoxydirend auf alle dabei entweichenden Oxydationsstufen des Stickstoffs wirkt. Nimmt man solche Verbrennung in einem Apparate vor, aus welchem sämmtliche atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, und fängt man das entweichende, aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bestehende Gasgemenge in einem graduirten Cylinder über Kalilauge (welche die Kohlensäure absorbirt) auf, so erhält man reines Stickgas, aus dessen an der Graduirung des Cylinders abzulesendem Volumen man den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz unter Vornahme der nöthigen Correctionen berechnet.

Ausführung. In eine 70 bis 80 cm lange, 12 bis 14 mm weite, hinten rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase wird

eine 12 bis 15 cm lange Schicht Mangancarbonat gebracht, darauf lässt man eine 4 cm lange Schicht Kupferoxyd folgen, dann das höchst innige Gemenge der abgewogenen Substanz ($^1/_2$ bis 1 g) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete sowie eine Schicht reines Oxyd, und schliesslich ein etwa 15 cm langes, spiralig gewundenes Kupferdrahtnetz, welches zuvor im Wasserstoffstrome ausgeglüht wurde. Die so gefüllte Röhre legt man in den Verbrennungsofen und verbindet sie mit dem in Fig. 178 abgebildeten Apparat [1]). *A* und *B* sind Röhren von etwa 18 mm Weite und 58 cm Länge, von denen die erstere in $^2/_{10}$ ccm getheilt ist; beide sind bei *c* und c_1 tubulirt, durch den Kautschukschlauch *h* (von

Fig. 178.



8 mm Weite) mit einander verbunden und werden durch die Klammern *K* und K_1 eines Stativs gehalten. *g* ist ein kleines U-förmiges Röhrchen mit zwei kleinen Kugeln, in welches einige Tropfen Quecksilber gebracht sind. Bevor die Verbrennung beginnt, füllt man den Apparat mit Kalilauge, indem man bei *B* die Lauge eingiesst, die graduirte Röhre *A* durch Lösen der Klammer frei macht und dieselbe so weit herabneigt, dass die Luft ungehindert entweicht. Sobald das Messrohr *A*, der Verbindungsschlauch *h* und das Füllrohr *B* bis c_1 mit Lauge gefüllt sind, bringt man das Messrohr in seine frühere Stellung zurück und öffnet den Quetschhahn *f*. Der hintere Theil der Röhre (etwa bis zu 6 cm)

[1]) Zulkowsky, Ann. d. Chem. 182, 296.

wird jetzt allmälig zum Glühen erhitzt und von Zeit zu Zeit die in dem Messrohre sich ansammelnde unabsorbirbare Luft dadurch entfernt, dass man die Röhre in eine geneigte Lage (wie es beim Füllen derselben geschehen) bringt. Sobald sämmtliche in die Messröhre eintretende Luft vollständig oder bis auf ein Minimum absorbirt wird, erhitzt man auch den vorderen Theil der Röhre und schreitet langsam nach hinten fort. Den Quetschhahn *e* hält man während der Dauer der Verbrennung geöffnet und fängt die ausfliessende Lauge in einem untergestellten Gefäss auf. Nachdem schliesslich die aus dem Rest des Mangancarbonats entwickelte Kohlensäure sämmtlichen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in die Messröhre getrieben hat, schliesst man die Quetschhähne *f* und *e*, trennt den Apparat vom Verbindungsrohr, stellt denselben an einen Ort von ziemlich constanter Temperatur, füllt das Rohr *B* mit Kalilauge an und senkt in dasselbe ein Thermometer. Nach erfolgter Temperaturausgleichung lässt man durch Oeffnen des Quetschhahns *e* so viel Kalilauge ausfliessen, dass der Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren im Niveau liegt. Aus dem jetzt abgelesenen Stickstoffvolumen, der Temperatur der Sperrflüssigkeit und dem Barometerstand berechnet man nach folgender Formel das Gewicht des aus der abgewogenen Substanz erhaltenen Stickstoffs[1]):

$$G = \frac{V\,(b - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \cdot 0{,}0012546.$$

Hierbei ist: G das gesuchte Gewicht, V das abgelesene Gasvolumen in Cubikcentimetern, b der Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers resp. des Gases in Graden nach Celsius, w die Spannung des Wasserdampfes für t^0 in Millimetern Quecksilberdruck.

Bezüglich dieser Methode (welche anwendbar ist bei sämmtlichen stickstoffhaltigen Körpern) berücksichtige man, dass es selbst bei langdauerndem Durchströmen von Kohlensäure durch den Apparat nicht gelingt, die dem Kupferoxyd adhärirende atmosphärische Luft vollständig zu entfernen. Bevor man daher zur gültigen Analyse schreitet, führt man mit einer stickstofffreien Substanz einige Verbrennungen aus, bestimmt dadurch — annähernd wenigstens — die Menge des auch bei gänzlicher Abwesenheit von Stickstoff unabsorbirt bleibenden Gasvolumens, das jedoch kaum 1 ccm betragen darf, und stellt den gefundenen Fehler bei den Analysen in Rechnung.

2. *Nach Varrentrapp-Will-Péligot.* Uebersicht. Beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Natriumhydroxyd wird unter Bildung von Natriumcarbonat der vorhandene Stickstoff in Ammoniak übergeführt, welches im Gemenge mit gleichzeitig sich bildenden Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff entweicht. Nimmt man das Glühen jenes aus stickstoffhaltiger Substanz und Natriumhydroxyd bestehenden Gemenges in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glas-

[1]) Oder man benutze die weiter unten abgedruckte Dietrich'sche Tabelle.

röhre vor und lässt das entweichende Ammoniak durch vorgelegte Säure absorbiren, so kann man die Menge des Ammoniaks durch Ueberführung in Ammonplatinchlorid (Varrentrapp-Will) oder durch Titrirung (Péligot) bestimmen und daraus den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz berechnen. Diese Methode ist anwendbar bei allen in der Düngerindustrie vorkommenden Materialien, welche keinen Stickstoff in Form von Nitraten enthalten.

Ausführung. a) *Verbrennung unter Anwendung einer Glasröhre.* Ein etwa 35 cm langes, 12 mm weites, hinten in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase füllt man bis knapp zur Hälfte mit sandig-pulverigem Natronkalk (käufliche Mischung aus Natriumhydroxyd und Calciumoxyd), schüttet diese Menge Natronkalk in eine kleine Porcellanreibschale, mischt sie (unter Vermeidung heftigen Drückens) mit der abgewogenen stickstoffhaltigen Substanz, bringt darauf etwa 2 cm fein gekörnten Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt die Mischung ein (etwa 15 cm), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten sandig-pulverigen Natronkalk (4 cm) und schliesslich reinen fein gekörnten Natronkalk (10 cm), so dass ein Raum von etwa 4 cm der Röhre frei bleibt. Hierauf verschliesst man die Röhre mit locker eingestopftem, aus langen weichen Fasern bestehendem, ausgeglühtem Asbest, klopft sie zur Bildung eines Canals gelinde auf und verbindet sie mittelst eines Kautschukstopfens mit einer Péligot'schen Vorlage, in welche man zuvor 20 ccm Halbnormalschwefelsäure gebracht hat. Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst derjenige Theil derselben, welcher reinen gekörnten Natronkalk enthält, erhitzt und bis zum völligen Glühen gebracht, worauf man mit dem Erhitzen und zwar so allmälig nach hinten weiter rückt, dass die entstehenden Verbrennungsgase in einem sehr langsamen Strome die Vorlage durchstreichen. Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist und die Gasentwickelung eben aufgehört hat, löscht man die Gasflammen aus, verbindet die Ausgangsröhre der Vorlage mit einem Aspirator, bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab und lässt etwa das 10fache Volumen der Verbrennungsröhre an atmosphärischer Luft langsam durch den Apparat strömen, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten. Der Apparat wird jetzt aus einander genommen, der Inhalt der Vorlage mit einigen Tropfen Corallinlösung (der Lackmustinctur bei Weitem vorzuziehen) und mit Viertelnormalnatronlauge bis fast zur röthlichen Färbung versetzt. Darauf giesst man die Flüssigkeit (ohne nachzuspülen) in eine Porcellanschale, titrirt fertig, giesst in das Vorlagegefäss und dann wieder in die Schale zurück, fügt — wenn nöthig — noch einige Tropfen Natronlauge bis zum Eintritt der Endreaction zu und liest die verbrauchte Menge Natronlauge ab.

Bei der Ausführung dieser Methode seien die folgenden Punkte der Beachtung empfohlen: 1) Der Natronkalk muss vollkommen frei von

Stickstoffverbindungen sein, und ist durch eine mit reinem Zucker auszuführende Verbrennung in dieser Richtung zuvor zu prüfen. Auch darf der Natronkalk selbst bei starkem Erhitzen nur wenig zusammensintern und nicht zusammenschmelzen. — 2) Die Mengung der Substanz mit Natronkalk kann nur dann in einer Reibschale vorgenommen werden, wenn erstere keine Ammonsalze enthält. Ist dagegen in der zu analysirenden Substanz Ammonsalz enthalten, so muss die Mischung mittelst eines korkzieherförmig gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Messingdrahts durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung geschehen. — 3) Der Gang der Verbrennung muss langsam und gleichmässig geschehen, so dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Die Verbrennung muss ferner bei mässigem Glühen ausgeführt werden, weil bei zu grosser Hitze ein Theil des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. — 4) Bevor man atmosphärische Luft durch den Apparat strömen lässt, sind die Gasflammen auszulöschen, weil bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit stark glühendem Natronkalk Spuren von Ammoniak gebildet werden können.

b) *Verbrennung in einer eisernen Röhre nach Wagner.* Der hierzu erforderliche vollständige Apparat ist in Fig. 179 (a. f. S.) abgebildet. Er besteht aus einem Wasserstoffentwickelungsapparat, Gasometer und Verbrennungsofen mit betreffendem Zubehör. *a* ist eine Glocke von 67 cm Höhe und 10 cm Durchmesser, in einem 18 cm weiten, 65 cm hohen Cylinder hängend, der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Die Glocke ist unten mit einer durchlöcherten Bleiplatte verschlossen, die auf zwei durch eingebohrte Löcher gesteckten Glasstäben ruht. Auf der Bleiplatte liegt zunächst eine circa 13 cm hohe Schicht Kies, dann folgt granulirtes Zink bis zur oberen Oeffnung. Beim Oeffnen des Schraubenquetschhahnes steigt Säure in die Glocke, das sich entwickelnde Wasserstoffgas passirt die mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhre *c* und strömt in den im Wasser schwimmenden Cylinder des nebenstehenden Gasometers, dessen Construction sich wohl ohne Weiteres aus der Zeichnung ergiebt. Es sei nur noch bemerkt, dass die am Boden des Gasometers angebrachten Gashähne mit Bleiröhren verbunden sind, welche im Inneren des schwimmenden Cylinders bis unter den Boden des letzteren aufsteigen und dass, um genügenden Gasdruck zu erhalten, der Cylinder mit einer Bleiplatte ausgelegt ist, so dass sein Gewicht bei einer Weite von 22 cm ungefähr 10 kg beträgt. Das Zwischengefäss *d* ist halb mit Wasser gefüllt und dient zur Beurtheilung der Stärke des Gasstromes, welch letzterer durch den Schraubenquetschhahn *e* regulirt wird. Der Verbrennungsofen bedarf keiner Beschreibung. Das in demselben liegende schmiedeeiserne Rohr ist 95 cm lang, 17 mm weit und ragt vorn 17 cm, hinten 25 cm lang aus dem Ofen heraus. Zum Verschluss an beiden Enden dienen Gummistopfen. In dem vorderen Theile der Röhre (ca. 15 cm von der Oeffnung entfernt) befindet sich eine 12 cm lange Schicht gekörnten und nicht zusammensinternden Natron-

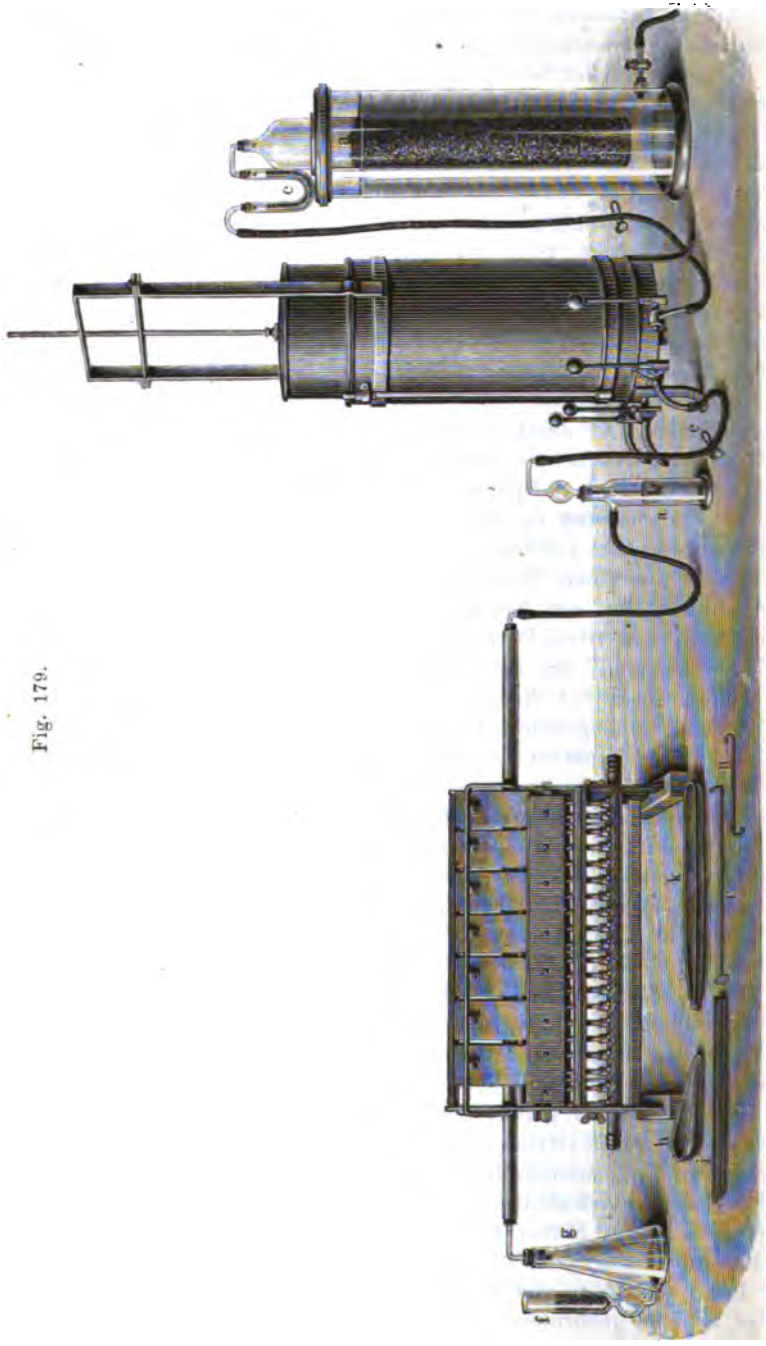


Fig. 179.

kalks, die vorn durch einen Asbestpfropf, hinten durch ein Stück aufgerollten Eisendrahtnetzes zusammengehalten wird und für ca. 100 Verbrennungen ausreicht. Als Vorlage dient das Gefäss *g*. Die Säure wird bei *f* eingegossen, bleibt zum Theil in der hier befindlichen Glaswolle hängen, in Folge dessen selbst bei lebhaftestem Gasstrome keine Spur von Ammoniak unabsorbirt entweichen kann. Die Rücktitrirung geschieht sehr bequem in folgender Weise. In *g* wird etwas Rosolsäurelösung gebracht, titrirte Natronlauge bis zur Rothfärbung zugefügt, die Flüssigkeit dann in eine Porcellanschale gegossen, durch das Röhrchen *f* in die Vorlage, von da wieder in die Porcellanschale zurückgebracht und fertig titrirt. Man spült dann mit der titrirten Flüssigkeit die Vorlage nochmals, eventuell noch zum dritten Male aus und fügt, wenn nöthig, Natronlauge nach, bis die Endreaction nicht mehr verschwindet.

Sollte in Folge einer Färbung der Säure die Endreaction nicht scharf genug ausfallen — was jedoch bei Anwendung einer eisernen Verbrennungsröhre nur in sehr seltenen Fällen vorkommt — so fügt man der fertig titrirten Flüssigkeit einen Tropfen Säure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und spült den Rückstand mit 10 ccm Wasser in das Azotometer (s. w. u.).

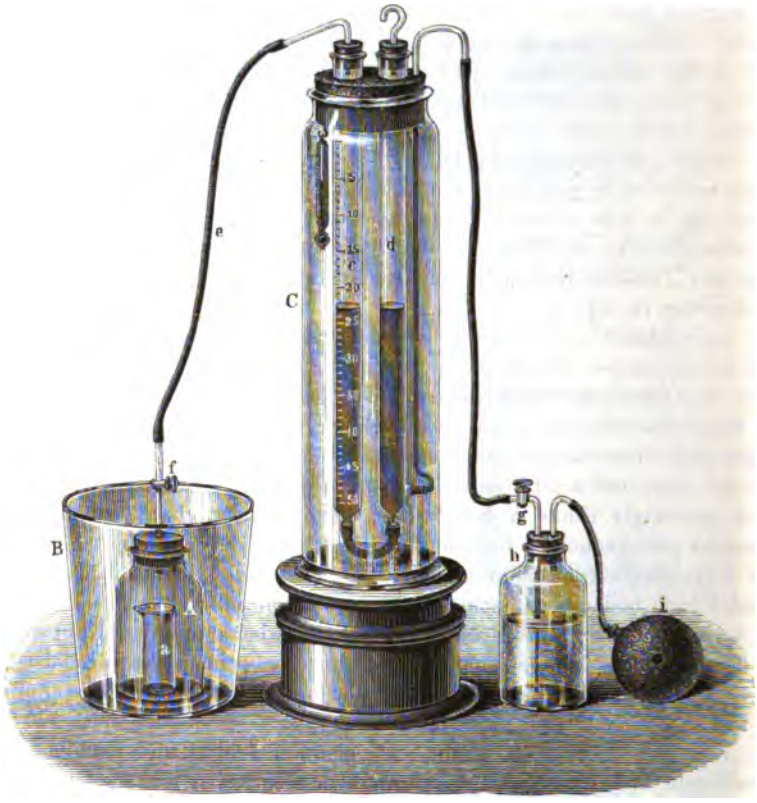
Es erübrigt noch, über die Beschickung der Verbrennungsröhre die folgenden kurzen Angaben zu machen. Man mengt die Substanz in einer Reibschale mit gepulvertem Natronkalk, schüttet das Gemenge in die Kupferblechkapsel *h*, mittelst welcher es sich bequem in die 31 cm lange, mit einem umgebogenen Blechstreifen versehene Eisenblechrinne *i* streuen lässt, welch letztere man zuvor in die $3^1/_2$ cm breite, aus Kupferblech gefertigte Rinne *K* gelegt hat, um in dieser etwa vorbeifallende Substanz zu sammeln. Nachdem die Mischung nun noch mit gepulvertem Natronkalk (den man zugleich zum Ausspülen der Reibschale verwendet hat) bedeckt ist, schiebt man die Rinne mit Hülfe des Drahtes *l* bei *m* in die Verbrennungsröhre, verschliesst wieder mit dem Kautschukstopfen, legt die Vorlage an und leitet einen langsamen Wasserstoffstrom durch den Apparat, welcher während der ganzen Dauer der Verbrennung anhält.

Der vorgelegte Natronkalk wird alsdann erhitzt und nachdem der betreffende Theil der Röhre zur Rothgluth gekommen ist, wird mit dem Erhitzen vorgegangen, wie es bei der Verbrennung in einer Glasröhre geschieht. Die Beendigung des Verbrennungsprocesses erkennt man leicht, wenn man den Wasserstoff zuführenden Gummischlauch zusammendrückt und beobachtet, ob trotzdem die Säure in der Vorlage noch steigt (bezw. noch Gasblasen entweichen), oder ob sie das Niveau nicht mehr verändert. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden die Flammen gelöscht, die Vorlage gewechselt, Draht und eiserne Rinne, sobald die Rothgluth vorüber ist, mit Hülfe des Drahtes *n* herausgezogen, sofort eine neue Rinne in die noch heisse Röhre geschoben, und eine zweite Verbrennung begonnt.

3. *Azotometrische Methode.* Uebersicht. Vermischt man die wässerige Lösung eines Ammonsalzes mit einer Lösung von Natriumhypobromid, so wird unter Bildung von Natriumbromid sämmtlicher Stickstoff in Gasform abgeschieden und kann in einer Bürette aufgefangen und gemessen werden.

Ausführung. Man bedient sich zur Ausführung dieser Methode des von P. Wagner modificirten, in Fig. 180 abgebildeten Knop'schen

Fig. 180.



Azotometers[1]). *A* ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, circa 200 ccm fassendes Glasgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen *a*, in welches die abgemessene Ammonsalzlösung gegossen wird, festgeschmolzen ist[2]). Der Hals des Entwickelungsgefässes ist rauh

[1]) Siehe W. Knop, Chem. Centralbl. 1860, 244; Fresenius' Zeitschr. **9**, 225 und **14**, 247; E. Dietrich, Fresenius' Zeitschr. **5**, 36; P. Wagner, ebend. **13**, 383 und **15**, 250.

[2]) Die Firma Ehrhard u. Metzger in Darmstadt hält alle Theile des Azotometers einzeln verkäuflich vorräthig.

geschliffen, damit eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden Kautschukstopfens verhindert wird. *B* ist ein Glasgefäss, welches ungefähr 4 Liter Wasser enthält, *C* ein hoher mit Wasser und Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser und etwas Salzsäure gefüllt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingesetzten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 Liter Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 20 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 20 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsspiegel auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen. Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30 bis 40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, wägt es, so dass von dem Inhalt des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den frei gewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15 bis 20 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *c* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der Dietrich'schen Correctionstabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden: Volumen des N 22 ccm, Temperatur 16° C., Barometerstand 756 mm; dann sind nach Tabelle I. in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolums nach Tabelle II. 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 ccm + 0,58 ccm) 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach (22,58 × 1,15969 mg) = 26,19 mg.

Bei allen Düngemitteln, welche den Stickstoff ausschliesslich in Form von Ammonsalz enthalten, ist diese sehr bequem und schnell ausführbare azotometrische Methode anwendbar. Die Resultate sind sehr genau und zuverlässig, wenn man sorgfältig nach vorstehender Anleitung verfährt.

Der Beachtung sei noch das Folgende empfohlen: Um richtige Resultate zu erzielen, ist es selbstverständlich nothwendig, dass die im Zersetzungsgefäss enthaltene Luft, welche nach stattgehabter Zersetzung des Ammonsalzes sich erwärmt hat, auf genau dieselbe Temperatur zurückgebracht werde, welche sie unmittelbar vor Beginn der Reaction hatte. Dieser höchst wichtigen Forderung wird aber nur dann genügt, wenn das Kühlwasser während der ganzen Dauer des Versuchs eine constante Temperatur behält. Die Temperatur des Kühlwassers wird nun aber durch folgende zwei Momente alterirt: 1. Differenzen, welche etwa zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen, suchen sich auszugleichen. Der hieraus für die Methode zu befürchtende Fehler ist dadurch zu eliminiren, dass man ein Wasser von annähernd Zimmertemperatur zum Kühlen verwendet. 2. Die beim Zersetzungsvorgang entwickelte Wärme geht in das Kühlwasser über, woraus eine Fehlerquelle entsteht, die man nicht vollständig eliminiren kann. Der Fehler wird aber verschwindend klein, wenn man das im Entwickelungsgefäss erzeugte Wärmequantum auf eine sehr grosse Wassermenge vertheilt. Bei Anwendung von 4 Litern Wasser wird der Fehler so gering, dass er keinen bemerkbaren Einfluss auf das Resultat ausübt. Durch Anwendung von Eiswasser zur Kühlung wäre man im Stande, eine absolute Constanz der Temperatur herzustellen, auch die schnell kühlende Wirkung des Eiswassers würde den Gebrauch desselben sehr empfehlen; allein die durch die Bromlauge bewirkte Stickstoffabsorption wird bei dieser Temperatur erheblich grösser sein, als den Dietrich'schen Zahlen entspricht, und müsste erst besonders festgestellt werden.

I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 ccm Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	1,61
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23

Entwickelt	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter Quecksilber und bei den Temperaturen 10 bis 25° C.

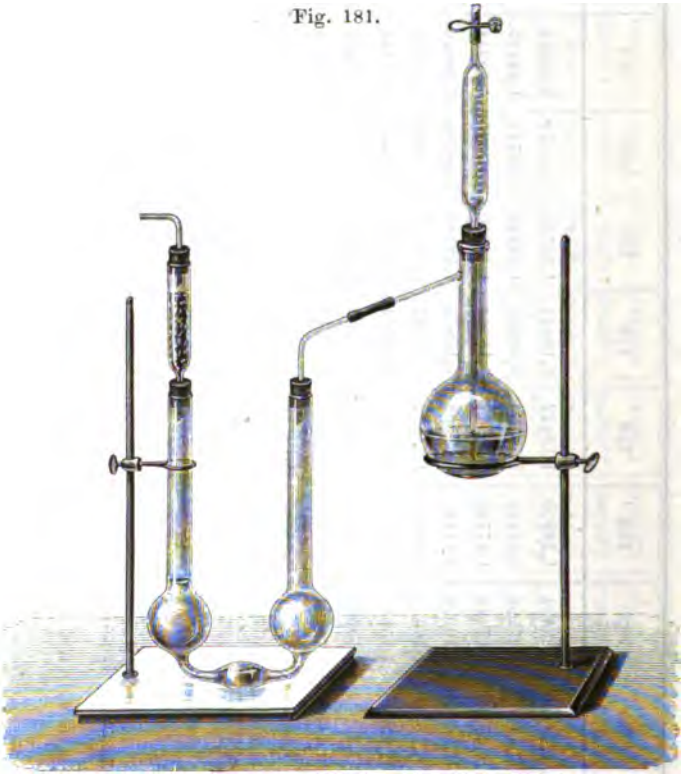
Temperatur nach Celsius.	Millimeter												
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Temperatur nach Celsius.	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
10°	1,17527	1,17346	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21°	1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25°	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

4) *Ammoniakbestimmung durch Destillation.* Uebersicht. Kocht man eine Ammonsalzlösung mit Kalilauge, so wird unter Bildung von Kaliumsalz das Ammonsalz zersetzt, das Ammoniak verflüchtigt sich mit den entweichenden Wasserdämpfen, lässt sich in vorgelegter titrirter Säure auffangen und durch Zurücktitriren der Säure mit Natronlauge bestimmen.

Ausführung. Einen für die Ausführung dieser Bestimmungsmethode empfehlenswerthen Apparat zeigt die in Fig. 181 gegebene, aus

Fig. 181.



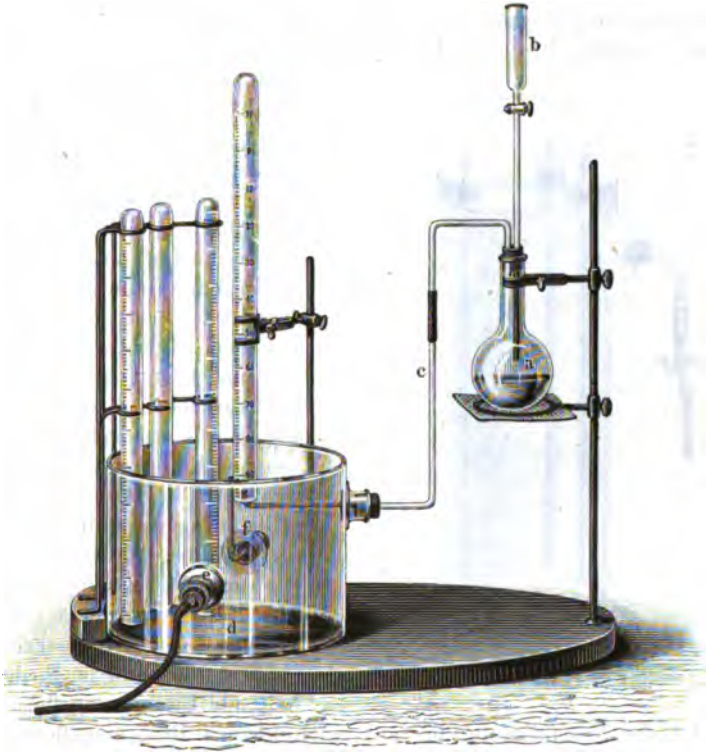
Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode entnommene Abbildung. Nachdem die gewogene oder in Lösung abgemessene Substanz in das Entwickelungsgefäss gebracht ist, und etwa 20 ccm titrirter Säure durch das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen in den Absorptionsapparat (Péligot'sche Röhre) eingefüllt sind, lässt man aus der durch den Kork des Entwickelungsgefässes gehenden, mit Quetschhahn verschlossenen Pipette Natronlauge zulaufen, nimmt den Quetschhahn weg und verbindet das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen mit einem Aspirator. Bei sehr gelindem Kochen der Natronlauge lässt man eine Stunde lang

einen schwachen Strom ammoniakfreier Luft durch den Apparat streichen, spült dann die in dem Glassplitterröhrchen befindliche Säure in die Vorlage ab, giesst in die letztere einige Tropfen Corallinlösung und titrirt mit Natronlauge.

Das Verfahren giebt bei sorgfältiger Ausführung zuverlässige Resultate, ist jedoch bei Weitem umständlicher und zeitraubender als die azotometrische Methode.

5) *Salpetersäurebestimmung nach Schlösing-Grandeau-Wagner.* Den zu dieser Bestimmung dienenden Apparat zeigt Fig. 182

Fig. 182.



und 183 (a. f. S.). *a* ist ein Kochfläschchen von 250 bis 300 ccm Inhalt, *b* ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn, welches mit seiner eng zugeschmolzenen Oeffnung in den Bauch des Kochfläschchens reicht, *c* eine Gasleitungsröhre, die in das dreimal tubulirte, 24 cm weite, $18^1/_2$ cm hohe Glasgefäss *d* führt und unter Wasser mündet. Tubus *e* des letzterwähnten Glasgefässes dient zur Einführung kalten Wassers, Tubus *f*, bezw. das durch denselben gehende Glasrohr, dessen Mündung ca. 2 cm höher als die Mündung der Gasleitungsröhre *c* liegt, zur Abführung des

warmen und mit überdestillirter Salzsäure vermengten Wassers. Ein Drahtgestell hält die in der Glaswanne aufzustellenden Maassröhren; dasselbe trägt oben geschlossene, in der Mitte halb geschlossene Ringe.

Die weitere Abbildung (Fig. 183) zeigt einen 44 cm hohen, $14^1/_2$ cm weiten Glascylinder, welcher zur Aufnahme der mit Stickoxyd gefüllten Röhren dient. Letztere werden durch Messingklammern, die sich auf den Rand des Cylinders legen, gehalten. Der Cylinder ist mit einem Tubus und Abflussröhrchen versehen, welches zur Ausgleichung des beim Einsetzen der Maassröhren sich erhöhenden Wasserniveaus dient.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung unter Anwendung dieses Apparates ist kurz die folgende.

In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm einer Eisenchlorürlösung (welche ca. 200 g Eisen im Liter enthält) und ebensoviel 20procentige Salzsäure. Darauf giesst man einige Cubikcentimeter Salzsäure in die Trichterröhre, öffnet den Glashahn, um durch die abfliessende Säure die in dem Glasröhrchen befindliche atmosphärische Luft zu verdrängen, schliesst den Hahn wieder, bevor der letzte Rest der Salzsäure aus dem Trichter abgeflossen ist, und bringt den Inhalt des Kochfläschchens zum Sieden. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, was man in bekannter Weise prüft, bringt man eine mit Wasser gefüllte, 100 ccm fassende graduirte Maassröhre über das Gasleitungsrohr, und lässt darauf 10 ccm Normal-Salpeterlösung (11.) in die stets im Sieden zu haltende Eisenlösung fliessen.

Fig. 183.

Ist die Normallösung bis auf einen kleinen Rest eingeflossen, so wird die Trichterröhre zweimal nach einander mit 20proc. Salzsäure gefüllt. Ist auch diese eingeflossen und es ist keine Volumvermehrung in der Maassröhre mehr zu erkennen, so ist die Operation beendet. Die Maassröhre wird zur Seite gestellt, durch eine neue ersetzt und — natürlich ohne dass die Eisenchlorürlösung inzwischen aus dem Kochen gekommen ist — in das Trichterrohr 10 ccm der zu bestimmenden salpeterhaltigen Lösung gegossen, welche so concentrirt sein muss, dass 50 bis 90 ccm Stickoxydgas entwickelt werden. Ist die Entwickelung zu Ende, auch die Trichterröhre wieder zweimal mit Salzsäure nachgespült, so lässt man

in gleicher Weise noch sechs bis sieben weitere Bestimmungen folgen, ohne die Eisenlösung zu erneuern, und führt zum Schluss noch eine Controlbestimmung mit 10 ccm Normallösung aus. Man öffnet jetzt den Glashahn ganz, um atmosphärische Luft in das Kochfläschchen treten zu lassen, entfernt dann die Flamme und beschickt den Apparat mit neuer Eisenlösung für weitere Bestimmungen. Die gefüllten Maassröhren hat man inzwischen in den oben erwähnten, mit Wasser von beliebiger Temperatur gefüllten Cylinder gebracht. Man liest jetzt die erhaltenen Volumina ab, worauf die Berechnung sehr einfach, und ohne dass eine Temperatur- und Luftdruckmessung nöthig ist, geschieht.

Gesetzt, die Anfangs- und Endbestimmung der Normallösung haben übereinstimmend oder im Durchschnitt 90 ccm Stickoxydgas ergeben, so entsprechen diese 90 ccm 0,33 g salpetersaurem Natrium oder 0,05445 g N, oder 1 ccm entspricht $\frac{0{,}05445}{90} = 0{,}000605$ g N.

Jeder Cubikcentimeter des bei den übrigen Bestimmungen erhaltenen Stickoxydgases nun — da dieser ja unter genau den gleichen Temperatur-, Druck- etc. Verhältnissen gewonnen wurde, wie bei der Normallösung — entspricht dann ebenfalls 0,000605 g N, so dass, wenn einer der Versuche z. B. 80 ccm ergeben hat, $80 \times 0{,}000605$ g N $= 0{,}04840$ g N in den 10 ccm der zu bestimmenden Lösung bezw. der entsprechenden Substanz enthalten sind.

Je nachdem die 10 ccm Normallösung also 90 oder 90,5 oder 91 oder 91,5 ccm u. s. w. Stickoxydgas ergeben haben, beträgt der entsprechende Stickstoffgehalt pro 1 ccm 0,605, 0,602, 0,600, 0,595 mg N u. s. w.

6) *Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* Uebersicht. Wird organische stickstoffhaltige Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilberoxyd (Wilfarth) oder metallischem Quecksilber (Stutzer) längere Zeit gekocht, so tritt sämmtlicher vorhandene Stickstoff als Ammoniak an die Schwefelsäure, und kann nach vollendetem Process, durch Kochen mit einer überschüssigen Menge von Natronlauge als Ammoniakgas verflüchtigt, in Säure aufgefangen und durch Titration bestimmt werden.

Enthält die Substanz etwas (bis zu $^3/_4$ Proc.) Stickstoff in Form von Nitraten, so sind der Schwefelsäure 20 g reines Baumöl (Stutzer) pro Liter beizufügen. Ist mehr als $^3/_4$ Proc. Stickstoff in Form von Nitraten vorhanden, so gelingt die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak nur unter Anwendung von Phenolschwefelsäure und Zusatz von metallischem Zink (Jodlbauer-Stutzer).

Ausführung. a. *Bei Abwesenheit von Nitraten oder Gegenwart von nicht mehr als $^3/_4$ Proc. Nitratstickstoff.*

1 g Substanz wird in ein gut gekühltes aus Kaliglas hergestelltes Kochfläschchen von 300 bis 350 ccm Rauminhalt gebracht und mit circa 0,7 g Quecksilberoxyd und 30 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure (welche pro Liter 20 g Baumöl enthält) versetzt.

Der Kolbeninhalt wird so lange gekocht, bis er farblos geworden ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird unter Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen von $^3/_4$ Liter Rauminhalt gebracht, nach dem Erkalten, mit 100 ccm Natronlauge (30 Proc. Natriumhydroxyd enthaltend), darauf mit 20 ccm einer 5 procentigen Lösung von Schwefelkalium versetzt, gekocht, das entweichende Ammoniak in Halbnormal-Schwefelsäure (11) aufgefangen und titrirt.

Bezüglich der hierbei anzuwendenden Vorrichtungen sei das Folgende bemerkt. 1) Die Kochfläschchen sind in schräger Lage auf einem Drahtnetz oder — noch besser — in Eisenblechschälchen, welche mit Rose'scher Metalllegirung (Gilbert) gefüllt sind, zu erhitzen. 2) Um das Stossen der mit überschüssiger Natronlauge abzudestillirenden Flüssigkeit zu vermeiden, bringt man einige Körnchen Zink in die Erlenmeyer'schen Fläschchen. 3) Die Ammoniakdestillation erfolgt am besten ohne Kühlung. Als Leitungsrohr bedient man sich eines gebogenen Glasrohrs, an dessen beiden Schenkeln sich eine circa 100 ccm fassende Kugel befindet. Die eine dieser Kugeln verhindert ein Uebers pritzen der Natronlauge, die andere ein Zurücksteigen der vorgelegten Säure, in welche man das zu einer Spitze ausgezogene Ende der Dampfleitungsröhre tauchen lässt.

b. *Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Nitraten.* 1 Theil der Substanz wird mit 2 Theilen gebranntem Gyps innig verrieben. 3 g dieser Mischung bringt man in ein 350 ccm fassendes Kochfläschchen, fügt 50 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, welche pro Liter 20 g reiner Carbolsäure enthält, und lässt die Mischung unter zeitweisem Umschwenken 5 bis 10 Minuten stehen, ohne sie zu erwärmen. Nach Zufügung von 2 bis 3 g Zinkstaub und zwei Tropfen metallischen Quecksilbers wird gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Im Uebrigen wird unter weiterer Anwendung von 200 ccm 30 procentiger Natronlauge und 50 ccm 25 procentiger Schwefelkaliumlösung wie bei a. verfahren.

III. **Kalibestimmung.** Uebersicht. Mit den Chloriden des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Baryums und Strontiums bildet das Platinchlorid Doppelverbindungen, von welchen nur das Kalium-Platinchlorid in Alkohol unlöslich ist. Dampft man demnach eine Kaliumchloridlösung, welche die genannten Chloride beigemengt enthalten darf, von sonstigen in Alkohol unlöslichen Verbindungen (z. B. den Sulfaten jener Metalle) jedoch frei sein muss, mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne und behandelt das rückständige Salzgemenge mit starkem Alkohol, so bleibt nur das Kaliumplatinchlorid, (K_2PtCl_6), ungelöst zurück, welches mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen zur Berechnung des Kaligehaltes der angewendeten Substanz dienen kann.

Ausführung. Die abgemessene kaliumchloridhaltige Lösung (etwa 0,1 g K_2O entsprechend) wird mit Platinchloridlösung in einer

innen möglichst glatten Porcellanschale auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, die trockene Salzmasse darauf mit zwei Tropfen Wasser befeuchtet, mit einem Glasstäbchen zerrührt und mit 2 bis 3 ccm Alkohol von 90 Proc. zerrieben. Man fügt jetzt mehr Alkohol hinzu, rührt mit dem Glasstäbchen eine zeitlang um, lässt etwas absetzen, filtrirt die überstehende alkoholische Lösung durch ein bei 120° C. getrocknetes und gewogenes, mit etwas Alkohol befeuchtetes Filter und behandelt den in der Schale verbleibenden Rückstand so oft mit neuen kleinen Portionen Alkohol, als noch ein gefärbtes Filtrat erhalten wird. Filtrirt der Alkohol farblos ab, so spült man das Kaliumplatinchlorid auf das Filter, wäscht noch einige Male mit Alkohol aus, entfernt darauf mit Hülfe von Fliesspapier so viel als möglich den Alkohol aus dem Filter, trocknet letzteres im Filtertrockengläschen bei 120° C. und wägt.

Bei der Ausführung dieser Methode ist wesentlich das Folgende zu beachten. 1. Es ist eine etwas grössere Menge Platinchlorid anzuwenden, als zur Ueberführung sämmtlicher vorhandener Chlormetalle in Platin-Doppelverbindungen erforderlich ist. War zu wenig Platinchlorid vorhanden, so ist die abgedampfte Salzmasse nicht orangefarben oder fast bräunlich, sondern hellgelb gefärbt und zeigt an den Rändern weissliche Punkte eingelagert; es erscheint ferner der erste Waschalkohol nicht orangefarben, sondern fast farblos und das getrocknete Kaliumplatinchlorid ist nicht rein gelb, sondern hat einen weisslichen Anschein. 2. Das Abdampfen der Lösung sowohl als das Auswaschen des Kaliumplatinchlorids ist in einer von Ammoniakdämpfen freien Atmosphäre vorzunehmen, da anderenfalls die Bildung von in Alkohol unlöslichem Ammonplatinchlorid veranlasst wird. 3. Das Abdampfen ist bis zur völligen Trockne des Rückstandes fortzusetzen, um etwaige freie Salzsäure, welche die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol vermehrt, zu verflüchtigen. 4. Ein Befeuchten des Abdampfrückstandes mit etwas Wasser bewirkt Wasseraufnahme seitens des Natriumplatinchlorids und in Folge dessen eine leichtere Löslichkeit des letzteren in Alkohol. 5. Auf das Auswaschen des Abdampfrückstandes ist — namentlich bei Gegenwart von Magnesium — grosse Sorgfalt zu verwenden; erst das völlig gereinigte Kaliumplatinchlorid werde auf das Filter gebracht. 6. Eine Entfernung des vom Filter und dessen Inhalt schliesslich zurückgehaltenen Alkohols mit Hülfe von Fliesspapier so viel als thunlich vorzunehmen, ist empfehlenswerth, um eine reducirende Einwirkung des Alkohols auf das Kaliumplatinsalz zu verhindern.

Wiedergewinnung von Ammonmolybdat und Platinchlorid aus Rückständen. 1. *Ammonmolybdat.* Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 Liter fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Der Inhalt der Flasche *A* wird klar abgehebert und in einer durch

Wasserbad[1]) erhitzten Porcellanschale (im Freien) bis auf etwa 1 Liter abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porcellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt erkalten, giesst die Säure in ein Becherglas, spült die Molybdänsäurekruste einige Mal mit Wasser ab, vereinigt das Waschwasser mit der Säure und stellt das Gemenge zur Seite. Die in der Porcellanschale befindliche Molybdänkruste wird jetzt mit der abgeheberten oder filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit aus Flasche *B* übergossen und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird filtrirt, im Wasserbade abgedampft und zur Krystallisation gebracht. Die Mutterlauge trennt man von dem ausgeschiedenen Ammonmolybdat, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, engt nochmals ein, lässt krystallisiren, spült die Krystalle mit Wasser ab, vereinigt die letzte Mutterlauge sammt Waschwasser mit den oben zur Seite gestellten Rückständen, fällt mit Natriumphosphat und bringt den gelben Niederschlag in die Flasche *B* zurück. Die Wiedergewinnung des Ammonmolybdats gelingt nach dieser zugleich bequemen Methode unter sehr geringem Verlust.

2. *Platinchlorid.* Uebersicht. Die bei der Kaliumbestimmung abfallenden Platinrückstände bestehen a) aus dem noch in den Filtern befindlichen Kaliumplatinchlorid, b) aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chloriden des Natriums, Magnesiums, Baryums u. s. w. enthalten. Versetzt man diese alkoholische Lösung mit Kaliumchlorid, so wird das Platin als Kaliumplatinchlorid gefällt, und erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und Natriumhydroxyd, so entsteht unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Ausführung. Die in einer Flasche angesammelte alkoholische Waschflüssigkeit versetzt man mit so viel gesättigter wässeriger Lösung von Kaliumchlorid, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porcellanschale. Hierzu schüttet man das noch in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid, kocht die leeren Filter einige Male mit Wasser aus, giesst auch diese Auszüge in die Porcellanschale, fügt endlich noch Natriumhydroxyd bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und lässt die Schale unter öfterem Umrühren einige Stunden auf dem Dampfapparat stehen. Hat der Platinmohr sich gut abgesetzt und ist die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt, so giesst man letztere ab, lässt sie durch ein Filter laufen, reinigt den Platinmohr durch wieder-

[1]) Sandbad oder Drahtnetz sind nicht anwendbar, weil alsdann die Porcellanschale regelmässig zerspringt.

holte Behandlung mit heissem Wasser, verdünnter Salzsäure, darauf concentrirter reiner Salzsäure bei Siedetemperatur und wäscht ihn schliesslich auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt. Man lässt den Platinmohr bei Zimmertemperatur abtrocknen (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen) und verwendet ihn dann, wie auf S. 836 angegeben, zur Darstellung der Platinlösung.

2) Phosphorsäuredünger.

I. **Knochenphosphate** (Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk). a) *Phosphorsäure.* 10 g der fein geriebenen Substanz (Knochenkohle zuvor zu veraschen) bringt man in einen Halbliterkolben, durchfeuchtet sie mit etwa 10 ccm Wasser, fügt 40 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) hinzu, kocht $^1/_4$ Stunde lang oder erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, bringt 250 ccm des Filtrats in einen Halbliterkolben, fügt Natronlauge hinzu, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, klärt die Lösung wieder durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, füllt zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm der Lösung mit 10 ccm Natriumacetatlösung und titrirt mit Uranlösung nach S. 838. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Phosphorsäuregehalt der Substanz direct in Procenten an. Führt man die Bestimmung gewichtsanalytisch aus, so sind 25 ccm der ursprünglichen Lösung mit 70 bis 90 ccm Molybdänlösung und 25 bis 30 ccm Ammonnitratlösung zu versetzen und nach S. 837 weiter zu behandeln. Die erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, giebt den Gehalt der Substanz an P_2O_5, oder mit 279,2 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ in Procenten an.

b) *Feuchtigkeit.* Man trocknet etwa 10 g Substanz im Trockengläschen bei 110° C. (Knochenkohle bei 140 bis 150° C.) bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den procentischen Feuchtigkeitsgehalt.

c) *Stickstoff.* 2 g Substanz werden nach Kjeldahl behandelt (S. 855).

d) *Freier Kalk* wird aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die eine mit der ursprünglichen Substanz, die andere mit einer Probe, welche wiederholt mit einer Lösung von Ammoncarbonat angefeuchtet und darauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammonsalzes erhitzt wurde, ausgeführt wird.

e) *Sand, Thon u. s. w.* Ist eine Bestimmung des Sand- und Thongehaltes erforderlich, so bringt man die für die Phosphorsäure-

bestimmung abgewogenen 10 g Substanz in einen Halbliterkolben, löst sie in Salpetersäure, füllt bis zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Filter, wechselt das zum Auffangen des Filtrats dienende Gefäss, sammelt den ungelösten Rückstand vollständig, wäscht aus, trocknet und glüht.

II. **Guanophosphate** (Bakerguano, Mejillonesguano und ähnliche Phosphate). a) *Phosphorsäure.* 10 g der fein zerriebenen Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 40 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen und eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Umschütteln und Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter werden 20 ccm des Filtrats mit 80 ccm Molybdän- und 25 ccm concentrirter Ammonnitratlösung vermischt und nach S. 837 weiter behandelt. Das Gewicht der erhaltenen Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349,3 multiplicirt, den Gehalt an Tricalciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$) in Procenten an.

b) *Stickstoff.* In 2 g Substanz wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt (S. 855).

c) *Feuchtigkeit.* Wie unter I. b. S. 859 zu bestimmen.

d) *Sand, Thon* und dergleichen. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit etwa 40 ccm Salpetersäure gekocht, die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

III. **Mineralphosphate** (Apatite, Phosphorite, Koprolithen und Osteolithen, Navassa- und Sombrerophosphat etc.).

a) *Phosphorsäure.* 1) 10 g feinst zerriebene Substanz erhitzt man im Viertelliterkolben mit etwa 50 ccm Salzsäure eine halbe Stunde lang, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 ccm der Lösung werden mit 60 bis 80 ccm Molybdänlösung und 25 bis 30 ccm concentrirter Ammonnitratlösung versetzt und nach S. 837 behandelt. Das Gewicht von $Mg_2P_2P_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349,3 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2P_8$ in Procenten an.

2) Ein nicht so genaues, aber schnell ausführbares (auch für Guanophosphate anwendbares) Verfahren ist das folgende[1]). Man messe 110 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure ab, zerreibe 5 g Phosphorit in einer Ausgussreibschale mit etwa 10 ccm und nach einigen Minuten mit weiteren 10 ccm der Säure zu einem dicklichen zarten Brei. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, giesse vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in den Viertelliterkolben

[1]) Vergl. Fresenius, Neubauer u. Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, 146; ferner C. Schumann, Anleitung zur Untersuchung künstl. Düngemittel etc. S. 47; sowie E. Wolff, Anleitung z. chem. Unters. landw. wichtiger Stoffe, S. 146.

ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit der Säure, bis in dieser Weise zuletzt alles Pulver aus der Reibschale in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, giesst den Rest der 110 ccm Säure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm beträgt und lässt mindestens vier Stunden unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. 100 ccm des Filtrats werden in ein 200 ccm-Fläschchen gebracht, mit Natronlauge versetzt, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man die Flüssigkeit wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 ccm mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure (durch welche die Ausfällung des Eisen- und Aluminphosphates verhindert wird), fügt 10 ccm Natriumacetatlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung (S. 838). Die verbrauchten Cubikcentimeter geben den Gehalt an Phosphorsäure, oder mit 2,183 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2P_8$ in Procenten an.

b) *Feuchtigkeit.* Etwa 10 g Substanz werden bei 110° im Trockengläschen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

IV. **Thomasschlackenmehl.** a) *Feinmehl.* 100 g Thomasschlackenmehl werden mit dem Messingdrahtsieb Nr. 100 E (nicht geköpert) von Amandus Kahl in Hamburg behandelt, bis kein Siebproduct mehr erhalten wird. Der Siebrückstand wird als Grobmehl, das Siebproduct als Feinmehl bezeichnet.

b) *Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit circa 10 ccm Alkohol befeuchtet, mit 80 ccm Salzsäure von 10 Proc. übergossen und $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtrirt und in 25 ccm des Filtrats die Phosphorsäure mittelst Molybdän (S. 837) bestimmt. Auf 25 ccm der Lösung sind 50 bis 60 ccm Molybdänlösung und 20 ccm Ammonnitratlösung erforderlich. Die erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, ergiebt den Gehalt der Substanz an P_2O_5

V. **Superphosphate.** a) *In Wasser lösliche Phosphorsäure.* 20 g Substanz übergiesst man in einer Ausgussreibschale mit 50 bis 60 ccm destillirtem Wasser, rührt um, lässt einen Moment absitzen und giesst die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilen in einen Literkolben. Der Rückstand wird mit neuem Wasser unter Vermeidung heftigen Druckes zerrieben, das Wasser nach kurzem Absitzen in den Literkolben abgegossen, der Rückstand nochmals vorsichtig zerrieben und schliesslich alle Substanz in den Literkolben gespült. Der Kolbeninhalt wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, während zwei

Stunden öfter umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Etwa 25 ccm des Filtrats versetzt man mit circa 5 ccm Natriumacetatlösung; entsteht eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode zu bestimmen, entsteht keine Trübung, so kann auch die Uran-Titrirmethode angewandt werden.

1) Bestimmung nach der Molybdänmethode. 50 ccm des Superphosphatauszuges (bezw. 25 ccm bei Superphosphaten von mehr als 10 Proc. löslicher Phosphorsäure) werden mit 50 bis 90 ccm Molybdänlösung und 25 bis 30 ccm Ammonnitratlösung gefällt und nach S. 837 weiter behandelt. Um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden, multiplicirt man das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$ mit 64, wenn 50 ccm, mit 128, wenn 25 ccm des Superphosphatauszuges ausgefällt wurden.

2) Bestimmung nach der Uran-Titrirmethode. 50 ccm des Superphosphatauszuges werden mit 10 ccm Natriumacetatlösung versetzt und nach S. 838 mit Uranlösung titrirt. Erfordert die erste Titration mehr als 25 ccm Uranlösung, so wendet man beim zweiten und eventuell dritten Versuch nur 25 ccm des Superphosphatauszuges unter Zusatz von 25 ccm Wasser an. Im letzteren Falle geben die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung direct den Phosphorsäuregehalt in Procenten an; waren dagegen 50 ccm Superphosphatlösung zum Titriren verwendet, so ist die Anzahl der Cubikcentimeter Uranlösung durch 2 zu dividiren, um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden.

b) *„Lösliche" Phosphorsäure nach Wagner*[1]). 5 g Superphosphat werden mit verdünnter Citratlösung (8) unter Abschlämmen fein gerieben und in eine Halbliter-Flasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen und filtrirt.

50 ccm des Filtrats werden mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 nicht weniger als 1 ccm Molybdänlösung kommt, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Ammonnitratlösung zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt. Nach ca. 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen, und in die ammoniakalische Lösung werden 20 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach circa einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 2procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

c) *Gesammtphosphorsäure.* Die Summe der löslichen und unlöslichen Phosphorsäure des Superphosphats wird, je nachdem das

[1]) Nach dieser Methode wird diejenige Phosphorsäure in Phosphoritsuperphosphaten ermittelt, welche nach den Arbeiten der Versuchsstation Darmstadt der wasserlöslichen gleichwerthig in ihrer Düngewirkung ist. Siehe Chemikerzeitung 1885, Nr. 1.

Superphosphat aus Knochenphosphaten, aus Guanophosphaten oder aus Mineralphosphaten dargestellt ist, nach einer der auf S. 859 u. 860 angegebenen Methoden bestimmt.

3) Stickstoffdünger.

I. **Chilisalpeter.** *Stickstoff.* a) Glühmethode. Circa 10 g gefällte Kieselsäure bringt man in einen Platintiegel, glüht, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Nach Hinzufügung von 1 bis 1,5 g fein geriebenen Salpeters wägt man wieder, um die Menge des letzteren genau festzustellen, trocknet bei 130° C. bis zur Gewichtsconstanz, vermengt den Tiegelinhalt mit Hülfe eines Glasstäbchens und erhitzt bei anfangs gelinder, dann gesteigerter Temperatur, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der Glühverlust wird als N_2O_5 in Rechnung gebracht, ergiebt also, mit 0,260 multiplicirt, den Stickstoffgehalt der abgewogenen Substanzmenge.

b) Nach Schlösing werden 33 g des Chilisalpeters in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt, und in 10 ccm der Lösung wird nach dem auf S. 853 beschriebenen Verfahren die Salpetersäure bestimmt.

II. **Kaliumsalpeter.** a) *Stickstoff* (wie bei Chilisalpeter).

b) *Kalium.* Man löst 10 g Substanz in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, dampft 25 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, fügt 7 ccm Platinchloridlösung hinzu und behandelt weiter nach S. 856. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorids, mit 77,6 multiplicirt, giebt den Kaligehalt der Substanz in Procenten an.

III. **Ammonsulfat.** *Stickstoff.* 10 g Substanz werden in Wasser zu $^1/_2$ Liter gelöst und 10 ccm dieser Lösung im Azotometer (S. 846) zersetzt. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffs in Grammen, mit 500 multiplicirt, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

Qualitative Prüfung auf Rhodanammonium: Eine wässerige Lösung der Substanz wird mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und Salzsäure versetzt, worauf bei Gegenwart von Rhodanammonium eine blutrothe Färbung entsteht.

IV. **Blutmehl und Ledermehl.** a) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

b) *Phosphorsäure.* 5 g Substanz vermischt man mit 20 g eines fein geriebenen Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat, erhitzt die Mischung bei anfangs gelinder, allmälig bis

zur Rothgluth gesteigerter Hitze. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglase und lässt von der Seite 70 ccm Salpetersäure zufliessen. Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, wäscht Tiegel, Becherglas und Filter mit Wasser nach, engt das Filtrat auf etwa 100 ccm ein, fällt mit 50 bis 100 ccm Molybdänlösung unter Zusatz von 40 bis 50 ccm concentrirter Ammonnitratlösung aus und verfährt weiter nach S. 837.

4) Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngemittel.

I. **Roher Peruguano.** a) *Stickstoff.* 1 g Peruguano wird nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

b) *Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden in einen Halbliterkolben gebracht, circa 2 g Kaliumchlorat und 50 ccm Salpetersäure hinzugefügt, 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 25 ccm des Filtrats werden mit 60 ccm Molybdänlösung und 20 ccm concentrirter Ammonnitratlösung ausgefällt und in bekannter Weise (S. 837) weiter behandelt. Das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$, mit 128 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt der Substanz in Procenten an.

c) *Feuchtigkeit* [1]). Man wägt 1 bis 2 g Substanz in einem kleinen Porcellanschiffchen (Fig. 184) ab und bringt dasselbe in die Mitte der Röhre *mn* (Fig. 185), welche in der aus der Figur ersichtlichen Weise von dem Wasserbade *a* umschlossen und an beiden Seiten mit demselben verlöthet ist. Bei *m* verschliesst man die Röhre mit dem vorn offenen und mit Bimssteinstückchen, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, angefüllten Rohre, legt bei *n* den mit 20 ccm Halbnormalschwefelsäure gefüllten Kugelapparat an und verbindet die Spitze desselben bei *d* mit einem Aspirator, mit Hülfe dessen man einen langsamen Strom Luft durch den Apparat saugt.

Fig. 184.

Nach Verlauf einer Stunde ist das Trocknen beendet, man erfährt durch Wägen des im Exsiccator erkalteten Schiffchens den entstandenen Gewichtsverlust der Substanz. Der Inhalt des Kugelapparats wird in

[1]) Beim Trocknen verliert der Peruguano ausser seinem Feuchtigkeitsgehalt zugleich auch den in Form von flüchtigen Ammonverbindungen vorhandenen Stickstoff, weshalb es nothwendig ist, die Menge des letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können.

eine Porcellanschale gespült, durch Titration mit $^1/_4$ Normalnatron das aus dem Guano entwichene Ammoniak gefunden, letzteres von dem gesammten Gewichtsverlust abgezogen und der Rest als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

Fig. 185.

d) *Asche.* 5 g Substanz werden im Platintiegel bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

II. **Aufgeschlossener Peruguano.** a) *Stickstoff.* Wird wie im rohen Peruguano bestimmt (S. 864).

b) *Lösliche Phosphorsäure.* Wird wie im Superphosphat bestimmt (S. 862).

c) *Gesammt-Phosphorsäure.* Wird wie im rohen Peruguano bestimmt (S. 864).

III. **Knochenmehl.** a) *Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im schräg gelegten Tiegel unter Luftzutritt schwach geglüht, bis der Rückstand weiss gebrannt ist. Letzteren bringt man in einen Halbliterkolben, fügt circa 30 ccm Salpetersäure und etwas Wasser hinzu, kocht etwa 10 Minuten, verdünnt mit ungefähr 200 ccm Wasser, setzt Natronlauge bis zu bleibender schwacher Trübung hinzu, klärt wieder durch einige Tropfen Salpetersäure, füllt bis zur Marke auf und verwendet 50 ccm zur Titration. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben den Phosphorsäuregehalt des Knochenmehls in Procenten an. Bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, so fällt man 25 ccm der Lösung mit 70 ccm Molybdänlösung und 25 ccm Ammonnitratlösung aus und verfährt weiter nach S. 837. Das Gewicht der $Mg_2P_2O_7$, mit 128 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt in Procenten an.

b) *Stickstoff.* 1,5 bis 2 g Substanz werden nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

c) *Feuchtigkeit.* 4 bis 5 g werden bei 110° C. im Trockengläschen getrocknet und aus der Gewichtsabnahme der procentische Feuchtigkeitsgehalt berechnet.

IV. **Aufgeschlossenes Knochenmehl.** a) *Lösliche Phosphorsäure.* Wird wie in den Superphosphaten bestimmt (S. 862).

b) *Gesammt-Phosphorsäure.* 10 g Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 50 ccm Wasser und 50 ccm Salpetersäure unter portionsweisem Hinzufügen von 2 bis 3 g Kaliumchlorat eine Stunde lang im Sieden erhalten. Man füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. In 50 ccm des Filtrats wird die Phosphorsäure nach S. 838 mit Uranlösung titrirt oder, wie bei Knochenmehl angegeben, nach der Molybdänmethode bestimmt.

c) *Stickstoff.* Wird wie im unaufgeschlossenen Knochenmehl bestimmt.

V. **Hornmehl, Fischmehl, Fleischmehl.** a) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

b) *Phosphorsäure.* 5 g Substanz werden mit 16 bis 20 g eines fein geriebenen Gemenges von gleichen Theilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat gemischt und bei niedriger, dann höherer Temperatur, zuletzt bei Rothgluth bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 200 ccm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglase und lässt von der Seite 60 bis 70 ccm Salpetersäure zufliessen. Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, spült man die Flüssigkeit in einen Halbliterkolben, setzt Natronlauge hinzu, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht, die man durch einige Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden macht, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Phosphorsäure durch Uranlösung nach S. 838. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben direct die Phosphorsäureprocente der Substanz an.

Entsteht auf Zusatz von Natriumacetat eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 837) zu bestimmen.

5) Kaliumsalze.

a) *Kali.* Die abgewogene Substanz bringt man in einen Literkolben, giesst etwa 400 ccm Wasser darauf, erhitzt zum Sieden und fügt tropfenweise Baryumchloridlösung hinzu, so lange noch ein Nieder-

schlag dadurch hervorgebracht wird. Das Barytsulfat setzt sich schnell ab, so dass man leicht einen erheblichen Ueberschuss von Baryumchlorid vermeiden kann. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Filter, dampft einen abgemessenen Theil des Filtrats mit Platinchlorid zur Trockne und behandelt weiter nach S. 856. Je nach dem verschiedenen Gehalt der in den Handel kommenden Düngesalze sind dabei die folgenden Verhältnisse zu empfehlen.

1) Kaliumsalze mit weniger als 30 Proc. Kali. 20 *g* Substanz auf 1 Liter Lösung; 25 ccm Filtrat mit 15 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 38,8 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

2) Kaliumsalze mit 30 bis 40 Proc. Kali (dreifach und vierfach concentrirter Kalidünger, schwefelsaures Kali). 15 *g* Substanz auf 1 Liter Lösung; 20 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 64,66 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

3) Kaliumsalze mit mehr als 40 Proc. Kali (fünffach concentrirtes Kalisalz, Chlorkalium, reines schwefelsaures Kalium). 10 *g* Substanz auf 1 Liter Lösung; 25 ccm Filtrat mit 10 ccm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid, mit 77,6 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

b) *Chlor.* 10 *g* Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, übergiesst mit etwa 200 ccm destillirtem Wasser, löst unter Erhitzen, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 25 ccm des Filtrats das Chlor durch Titration.

c) *Wasser.* 4 bis 5 *g* Substanz werden in einem bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der procentische Wassergehalt berechnet.

d) *Unlösliches.* 10 *g* Substanz werden in einer Porcellanschale mit etwa 100 ccm Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Der Rückstand wird nochmals mit 100 ccm Wasser bei Siedetemperatur behandelt, darauf auf das Filter gebracht, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

6) Düngermischungen.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate.)

a) *Lösliche Phosphorsäure und Gesammt-Phosphorsäure.* Wie in den Superphosphaten zu bestimmen (S. 862).

b) *Kalium.* Man bringt 40 g Substanz in eine Porcellanschale, übergiesst sie mit etwa 150 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, giesst nach einigem Stehen die Flüssigkeit in einen Literkolben ab, erhitzt den Rückstand nochmals mit etwa 150 ccm Wasser und spült darauf das Ganze in den Literkolben. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 100 ccm des Filtrats bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, versetzt mit Baryumchlorid, so lange Niederschlag erfolgt, fügt darauf Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrats bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoncarbonat, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrats dampft man in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Vermeidung zu hoher Temperatur bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammonsalze, wägt die erkaltete Schale auf einer Tarirwage, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale, wäscht sorgfältig mit Wasser nach, fügt dem Filtrat auf je 0,1 g Salzrückstand $3^1/_2$ ccm Platinlösung hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt weiter nach S. 856. Das Kaliumplatinchlorid, mit 19,4 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt der Substanz an.

c) *Stickstoff.* 1) Ist der Stickstoff ausschliesslich in Form von Ammonsalz vorhanden, so übergiesst man 20 g Substanz in einem Halbliterkolben mit etwa 400 ccm Wasser, lässt etwa eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und bringt 10 ccm in das Azotometer (S. 846).

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen, multiplicirt mit 250, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

2) Ist auch Stickstoff in Form von organischer Substanz oder in Form von Nitrat vorhanden, so wird in 1 g Substanz der Stickstoff nach der Methode Kjeldahl bestimmt (S. 855).

3) Ist sämmtlicher Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden oder will man in den unter 3) gedachten Mischungen den in Form von Salpetersäure vorhandenen Antheil des Stickstoffs ermitteln, so bringt man 33 g der Düngermischung in einen Literkolben, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, lässt unter öfterem Umschütteln etwa $^1/_2$ Stunde stehen und bestimmt in 10 ccm des Filtrats die Salpetersäure nach Schlösing (S. 853).

7) Poudrette.

a) *Stickstoff.* 1 g Substanz wird nach der Methode Kjeldahl behandelt (S. 855).

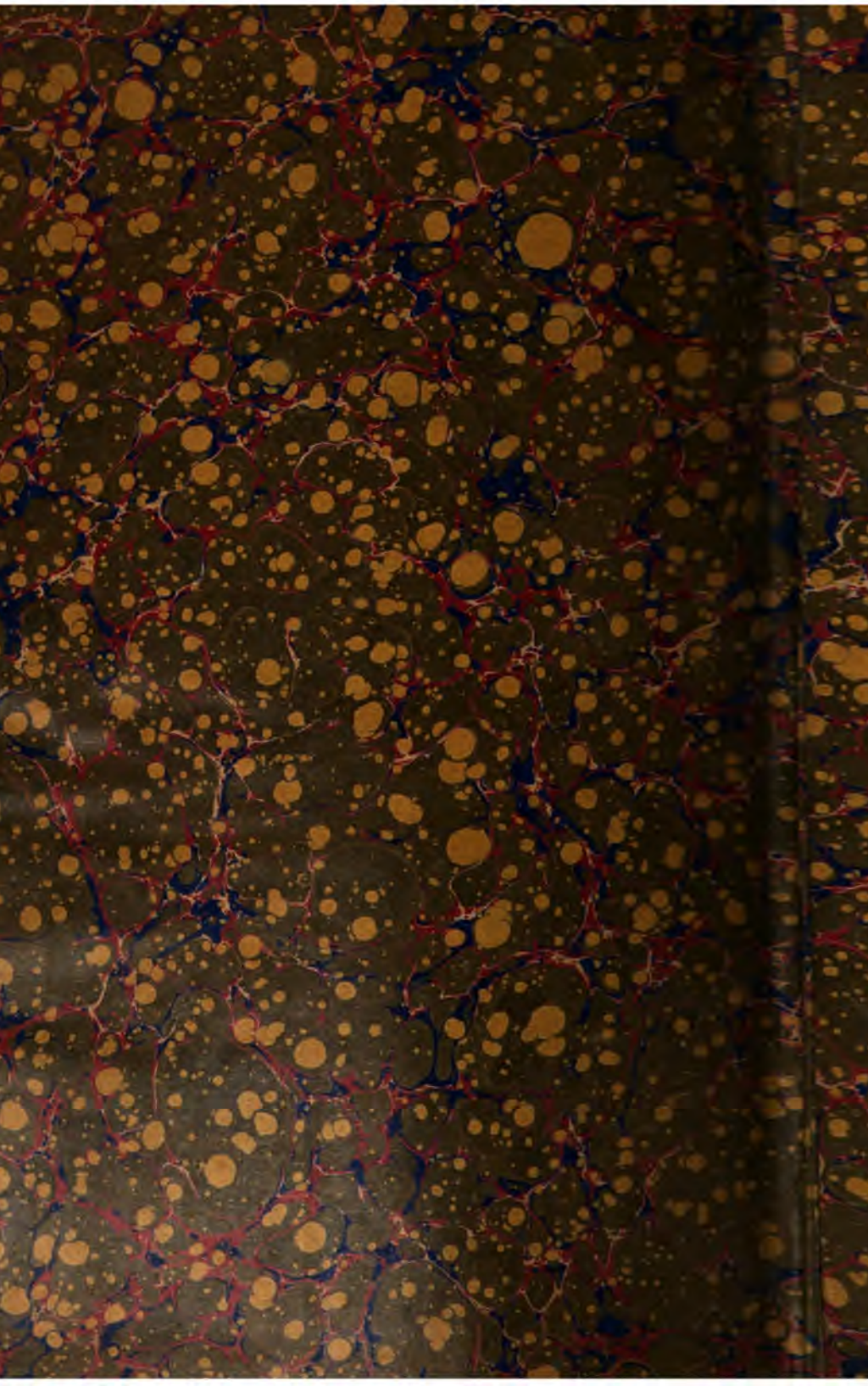
b) *Phosphorsäure und Asche.* 10 g Substanz werden in einer Platinschale eingeäschert. Die Asche bringt man in einen Halbliterkolben, löst sie in circa 20 ccm Salzsäure und etwas Wasser unter Erhitzen, füllt bis zur Marke auf, filtrirt, fällt 25 bis 50 ccm des Filtrats mit Molybdänlösung und verfährt weiter nach S. 837.

c) *Kalium.* 100 ccm der unter b) erhaltenen Lösung bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, fügt gepulvertes Barythydrat bis zu deutlich alkalischer Reaction hinzu, erhitzt, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates bringt man in ein 200 ccm-Fläschchen, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoncarbonat, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden jetzt in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wird bis zur Entfernung aller Ammonsalze erhitzt, darauf annähernd gewogen, in etwas Wasser gelöst und durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit so viel Platinlösung, dass auf 0,1 g Chlormetall 3,5 ccm Platinlösung kommen, und verfährt weiter nach S. 856.

8) Anhang.

Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen.

Gesucht	Gefunden	Factor
Ammoniak: $2(NH_3)$	Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	0,426
Ammoniak: NH_3	Stickstoff: N	1,214
Calciumcarbonat: $CaCO_3$	Kohlensäure (-Anhydrid): CO_2	2,273
Calciumoxyd: CaO	Kohlensäure (-Anhydrid): CO_2	1,273
Calciumoxyd: CaO	Calciumcarbonat: $CaCO_3$	0,560
Calciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	Phosphorsäure: P_2O_5	2,183
Calciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	1,396
Calciumsulfat: $CaSO_4$	Baryumsulfat: $BaSO_4$	0,583
Kaliumchlorid: 2 KCl	Kaliumplatinchlorid: $(KCl)_2, PtCl_4$	0,307
Kaliumoxyd: K_2O	Kaliumchlorid: 2 (KCl)	0,632
Kaliumoxyd: K_2O	Kaliumplatinchlorid: $(KCl)_2, PtCl_4$	0,194
Magnesiumoxyd: 2 MgO	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	0,360
Natriumchlorid: NaCl	Chlor: Cl	1,650
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Magnesiumpyrophosphat: $Mg_2P_2O_7$	0,640
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Tricalciumphosphat: $Ca_3P_2O_8$	0,458
Phosphorsäure (-Anhydrid): P_2O_5	Natriumpyrophosphat: $Na_4P_2O_7$	0,534
Salpetersäure (-Anhydrid): N_2O_5	Stickstoff: 2 N	3,848
Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	Baryumsulfat: $BaSO_4$	0,343
Stickstoff: N	Ammoniak: NH_3	0,823
Stickstoff: 2 N	Schwefelsäure (-Anhydrid): SO_3	0,351
Stickstoff: 2 N	Salpetersäure (-Anhydrid): N_2O_5	0,260



21696

34 .18
QD131
P6
888
v.1

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY